Zum Mechanismus nucleophiler Substitutionen an bifunktionellen Benzolderivaten

von

DIETMAR JUNG

1962

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545804_0042

Zum Mechanismus nucleophiler Substitutionen an bifunktionellen Benzolderivaten

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Dietmar Jung

aus

Waldenburg/Schlesien

1962

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Berichterstatter: Prof. Dr. R. Huisgen

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Dez. 1962

Fotodruck: Mikrokopie G.m.b.H. München 2, Weinstr. 4

Meinen lieben Eltern

und dem Andenken meines Bruders

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Anleitung von

Herrn Prof. Dr. Rolf Huisgen

im Institut für Organische Chemie der Universität München in der Zeit von Februar 1959 bis September 1962 durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer darf ich an dieser Stelle für stete Förderung und jederzeit freundlich gewährten Rat meinen herzlichen Dank aussprechen.

Die Mikroanalysen wurden von Herrn H.Schulz und Herrn G.Wandinger durchgeführt; bei den quantitativen IR-Analysen halfen Fr. N.Ott, Fr. I.Wimmer, Frl. E.Grosche, Frl. H.Leitermann und Herr H.Huber; Frl. H.Hummel fertigte die Kernresonanz-Spektren an. Ihnen allen gilt mein Dank.

Inhaltsverzeichnis

Seite

A. Theoretischer Teil

I. Einleitung 1

II. Aufgabenstellung 8

III. Alkalischmelze bifunktioneller Aromaten

1. Wahl der Schmelzbedingungen 8

2. Stabilität der Endprodukte und Zuverlässigkeit der Analysen 10

3. Alkalischmelze der Halogenphenolate

a. p-Halogenphenolate 12

b. o-Halogenphenolate 15

c. m-Halogenphenolate 17

d. Diskussion der Hydroxylanlagerung an Dehydrophenolate 21

4. Alkalischmelze der Phenolsulfonate 22

5. Alkalischmelze der Benzol-disulfonate ... 25

6. Alkalischmelze der Chlor-benzolsulfonate

a. o-Chlor-benzolsulfonat 27

b. m-Chlor-benzolsulfonat 29

c. p-Chlor-benzolsulfonat 30

7. Die Reaktivitätsunterschiede bei den Arylsulfonaten und Halogeniden 30

IV. Ringschlussreaktionen über Arine 32

1. Cyclisierung des 9-[γ-(m-Chlor-phenyl)-propyl]-fluorens 34

2. Cyclisierung des 9-[ß-(m-Chlor-phenyl)-äthyl]-fluorens 35

3. Cyclisierung des 9-(m-Chlor-benzyl)-fluorens 39

Seite

B. Experimenteller Teil

I. Alkalischmelze bifunktioneller Aromaten

1. Darstellung und Reinigung der Ausgangssubstanzen
   a. Halogenphenolate 42
   b. Phenolsulfonate und Benzol-disulfonate 42
   c. Chlor-benzolsulfonate 43
   d. Dihydroxybenzole 43
2. Die Schmelzapparatur 43
3. Ausführung und Aufarbeitung der Alkalischmelzen und die Analyse der Produkte
   a. Ausführung 45
   b. Aufarbeitung 46
   c. Analyse der Dihydroxybenzole 47
   d. Die Produkte der Alkalischmelze des p-Phenolsulfonats 50

II. Ringschlüsse über Arine

1. Darstellung der Ausgangssubstanzen
   a. Phenyl-lithium und Lithium-diäthylamid 51
   b. 9-[γ-(m-Chlor-phenyl)-propyl]-fluoren 51
   c. 9-[ß-(m-Chlor-phenyl)-äthyl]-fluoren 52
   d. 9-(m-Chlor-benzyl)-fluoren 52
2. Cyclisierungen
   a. 9-[γ-(m-Chlor-phenyl)-propyl]-fluoren 52
   b. 9-[ß-(m-Chlor-phenyl)-äthyl]-fluoren 53
   c. 9-(m-Chlor-benzyl)-fluoren 54

C. Zusammenfassung 55

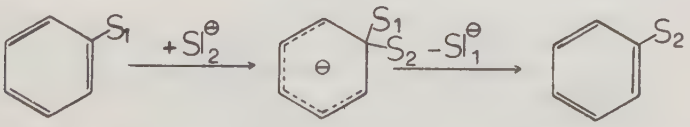
D. Literaturverzeichnis 57

A. Theoretischer Teil

I. Einleitung

Schon früh lernte man, Aromaten und Aliphaten durch ihr reaktives Verhalten zu unterscheiden. Sulfonierung, Nitrierung, Halogenierung und Azokupplung wurden wertvolle Methoden im aromatischen Bereich. Industrielle Bedeutung und wissenschaftliches Interesse führten zu Erweiterung und Vertiefung der Kenntnis dieser Reaktionen und schließlich zur Aufdeckung des ihnen gemeinsam zugrundeliegenden Prinzips, der elektrophilen Substitution mit Zwischenstufe.

Ein elektrophiles Agens lagert sich unter Übernahme eines Elektronenpaares an den Kern an. Die im Kern entstehende positive Ladung wird durch Mesomerie stabilisiert. Der ursprüngliche Substituent verlässt, das bindende Elektronenpaar zurücklassend, den Kern und bildet das aromatische System zurück.
Ganz entsprechend lässt sich auch ein Additions-Eliminierungs-Mechanismus der nucleophilen aromatischen Substitution formulieren:

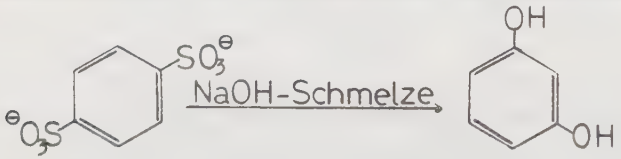


Doch erwiesen sich die nucleophilen Reagenzien als wenig erfolgreich. Erst Substituenten in o- oder p-Stellung, die eine negative Ladung zu übernehmen vermögen, machen

diesen Weg attraktiv. In besonders günstigen Fällen gelang dann sogar die Isolierung der im obigen Formelschema geforderten Zwischenstufe (1).

Ohne aktivierende Gruppen ist die Neigung des aromatischen Kerns, eine negative Ladung zu übernehmen, außerordentlich gering. Erst drastische Bedingungen erzwingen eine solche Reaktion. Nur der Druckphenolprozeß und die Alkalischmelze der Sulfonsäuren haben hier grössere präparative und industrielle Bedeutung erlangt. Diese Tatsache wirkte natürlich auf das wissenschaftliche Interesse zurück und führte zu einer lange Zeit recht stiefmütterlichen Behandlung der nicht aktivierten aromatischen nucleophilen Substitution.

Das Prinzip der maximalen Strukturerhaltung ist hier nicht immer erfüllt. Schon 1875 schmolzen L.Barth und C.Senhofer p-Benzoldisulfonat mit Natriumhydroxyd und fanden Resorcin (2).



Im Jahre 1951 lenkte ein Artikel von J.F.Bunnett und R.E. Zahler (3) die Aufmerksamkeit auf diese und ähnliche "Cinesubstitutionen". 1953/54 formulierten zwei Arbeitskreise, J.D. Roberts und Mitarbeiter (4) sowie R.Huisgen und Mitarbeiter (5), unabhängig voneinander einen neuen Mechanismus der nucleophilen aromatischen Substitution. Sie hatten dabei folgenden experimentellen Befunden Rechnung zu tragen:

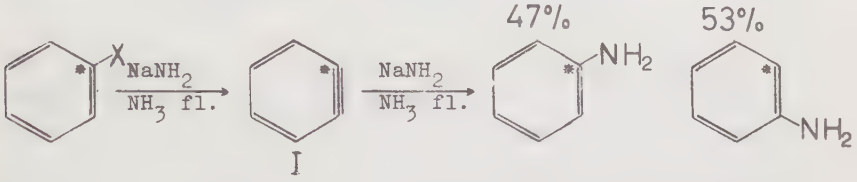
a. Bei einer Cinesubstitution tritt der neue Substituent nur in Nachbarstellung zum ursprünglichen ein.

b. Das Verhältnis von normalem und umgelagerten Produkt ist unabhängig von der Art des austretenden Substituenten.

Die überraschend einfache Lösung ist folgende: Cinesubstitutionen verlaufen über eine Zwischenstufe mit der Symmetrie einer Dreifachbindung, die den ursprünglichen Substituenten nicht mehr besitzt, eben ein durch Eliminierung dieses Substituenten ent-

stehendes "Ar-in".

J.D.Roberts und Mitarbeiter untersuchten die Umsetzung von Chlor-, Brom- und Jod-benzol-1-^{14}C mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak.

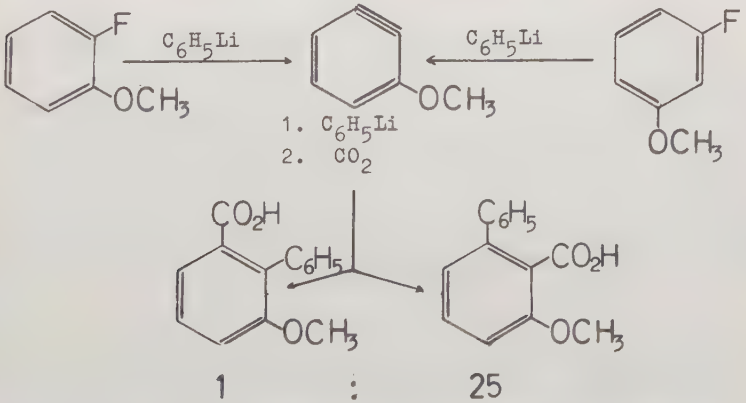


X = Cl, Br, J.

Aus der fast statistischen Verteilung des Radiokohlenstoffs auf die Positionen 1 und 2 des entstehenden Anilins in allen drei Fällen schlossen sie auf das bindungssymmetrische Benz-in I, das heißt, auf eine Eliminierung mit nachfolgender nucleophiler Addition.

R.Huisgen und H.Rist kennzeichneten die Kernpositionen durch Substituenten. Dabei ging natürlich die Symmetrie der Zwischenstufe verloren. Die Entstehung identischer Produktgemische aus isomeren Ausgangsverbindungen war hier für die Existenz einer Arinzwischenstufe beweiskräftig.

Die Autoren setzten o- und m-Fluoranisol mit Phenyllithium unter anschliessender Carboxylierung zu einem Gemisch von

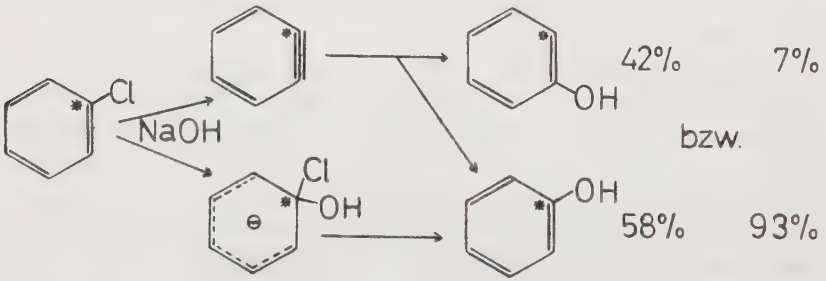


3-Methoxy-biphenyl-carbonsäure-(2) und 2-Methoxy-biphenyl-

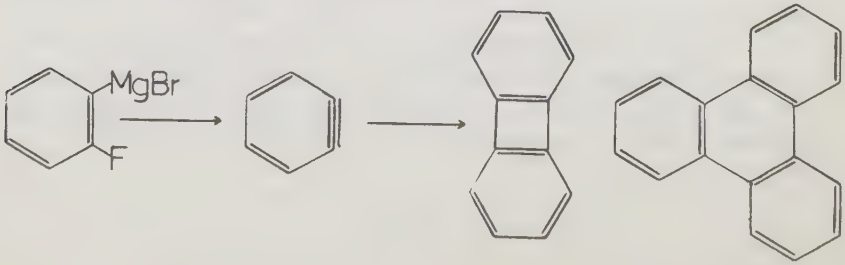
carbonsäure-(6) um, dessen Zusammensetzung für einen vollständigen Reaktionsablauf über ein Arin spricht.

Das neue mechanistische Prinzip erwies sich als außerordentlich fruchtbar. In kurzer Zeit wurden die Anwendungsgrenzen festgelegt und die Chemismen geklärt (6).

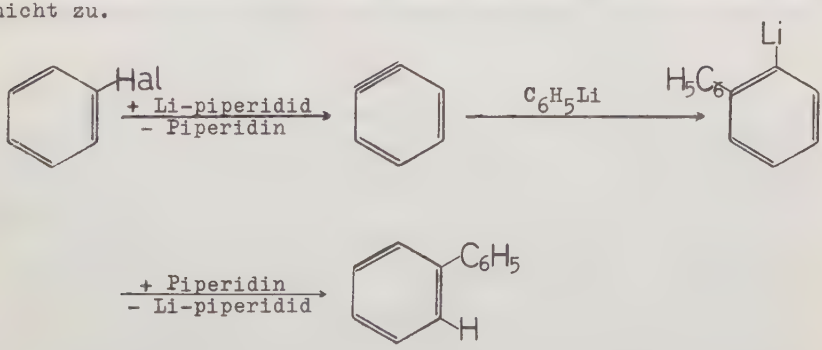
Im Druckphenolprozeß fanden Bottini und Roberts eine Reaktion mit Beteiligung des Eliminierungs-Additions- und des Additions-Eliminierungs-Mechanismus (7). Die Autoren setzten Chlorbenzol-1-^{14}C mit Natronlauge um. Mit 4n-NaOH bei 340° erhielten sie ein Gemisch von 58% Phenol-1-^{14}C und 42% Phenol-2-^{14}C. Bei 330° unter Verwendung von 6n-NaOH lagerten sich jedoch nur 7% um. Das relative Ausmass beider Reaktionswege schwankt hier also stark in Abhängigkeit von den Bedingungen.



Die scheinbaren Umlagerungen sind nicht das einzige Indiz für das Auftreten der Arin-Zwischenstufe.
G.Wittig und Mitarbeiter setzten o-Fluor-brombenzol mit Magnesium zur Grignardverbindung um. Durch spontane Eliminierung entsteht Benz-in, das sich unter diesen Bedingungen zum Bi- und Triphenylen stabilisiert. Den Autoren gelang es, das "Dehydrobenzol" mit Furan, Anthracen oder anderen Dienophilen in Diels-Alder-Synthesen abzufangen (8).

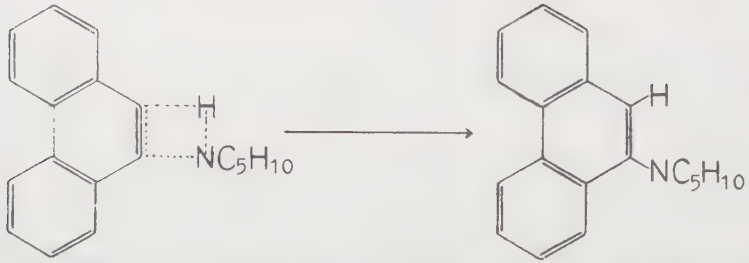


R.Huisgen, J.Sauer und A.Hauser (9) zeigten, daß die Aktivität der Basen bei der zum Arin führenden Eliminierung nicht ihrer Basizität parallel geht. Obwohl Phenyllithium mit Piperidin im Rahmen des Brönstedtschen Säure-Basen-Gleichgewichts praktisch vollständig Lithiumpiperidid bildet, vermag Lithiumpiperidid aus Halogenaromaten Benz-in 40 bis 100 mal rascher freizusetzen als Phenyllithium. Letzteres ist jedoch bei der Anlagerung an die Zwischenstufe bevorzugt. Daher vermag Piperidin die Reaktion von Halogenaromaten mit Phenyllithium wirksam zu katalysieren. Diese Katalyse hat Beweiskraft für den Eliminierungs-Mechanismus; der additive Chemismus lässt ein solches Phänomen nicht zu.



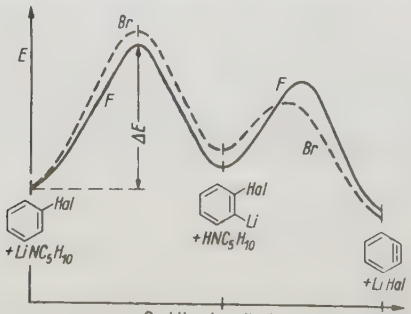
W.Mack und R.Huisgen (10) liessen Lithiumpiperidid und Piperidin um 9,10-Phenanthrin konkurrieren und kamen zu dem überraschenden Ergebnis, daß - trotz eines Basizitätsunterschieds von ca. 25 p_H-Einheiten - beide Verbindungen etwa gleich schnell addiert werden. Diese Besonderheit der spezifischen Nucleophilitätsskala der Arine lässt auf eine einstufige Syn-

chronaddition des Piperidins schliessen.



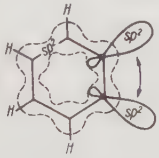
Zwischenstufen geben sich durch eine Delle im Energieprofil zu erkennen. Von der Tiefe der Energiemulde im Verhältnis zur verfügbaren inneren Energie hängt die Möglichkeit einer Isolierung ab. Heiße, nicht isolierbare Zwischenstufen können von Übergangszuständen, den Maxima des Energieprofils, nur durch indirekte Methoden unterschieden werden. Ein zuverlässiges Unterscheidungsmerkmal ist die Fähigkeit der Zwischenstufe zur freien Partnerwahl. Die Kombination von kinetischen Messungen und quantitativen Konkurrenzversuchen bewies den Zwischenstufencharakter der Arine (11,12).

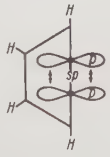
Die Halogenwasserstoff-Abspaltung aus Halogenaromaten ist kein Synchronprozeß. Die Reaktionsgeschwindigkeitsfolge des Systems Halogenbenzol - Phenyllithium entspricht mit F≫Br>Cl>J der Erwartung für eine geschwindigkeitsbestimmende o-Metallierung (11). Über den zweiten Schritt der Arinbildung, die Eliminierung von Lithiumhalogenid, geben Versuche von H.Gilman (13) Aufschluss. Der Autor vermochte Benz-in aus o-Lithium-halogen-benzolen bei sehr niedrigen Temperaturen zu bereiten. Die Lithiumhalogenid-Abspaltung ist rasch und erfolgt vom Fluorid zum Bromid mit zunehmender Leichtigkeit. Auf die langsame Metallierung folgt also eine schnelle Eliminierung. Eine übersichtliche und anschauliche Darstellung erlaubt das folgende Energieprofil (6).



Die Struktur der Arine kann bisher nur indirekt erschlossen werden, da eine Isolierung und Charakterisierung mittels physikalischer Methoden noch nicht gelungen ist. Die typischen Umlagerungen lehren, daß zwei benachbarte C-Atome am valenzmäßigen Ausnahmezustand der Zwischenstufe teilhaben. Es herrscht auch kein Zweifel, daß bei der Arinbildung der ursprüngliche Substituent samt benachbartem Proton entfernt wird. Jedoch lässt sich nicht mit gleicher Sicherheit eine, allerdings unwahrscheinliche, Koordination mit einem Metallkation ausschliessen.

Da Versuchen, andere als 1,2-Abspaltungen am aromatischen Kern zu erzwingen, kein Erfolg beschieden war, liegt die Annahme nahe, daß erst die Stabilisierung durch eine neue, wenn auch schwache, Bindung die Arine energetisch erreichbar macht. Die Struktur des Benz-ins hat man sich daher als zwischen folgenden Extremen liegend vorzustellen (6):

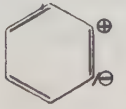


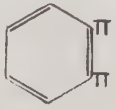


Eine von H.E.Simmons durchgeführte quantenmechanische Näherungsrechnung ergibt für die Energie der zusätzlichen Bindung den überraschend hohen Wert von ca. 4,8 eV (14). Derartige Berechnungen liefern allerdings parameterfreie Energiegrössen mit nur geringer Genauigkeit und dementsprechend bescheidener Aussagekraft.

Die Stabilität der Extrabindung sollte von einer Abstandsverkürzung mächtig profitieren. Die steigende Selektivität in der Folge Benz-in < 1,2-Naphtin < 9,10-Phenanthrin entspricht dieser Erwartung und bietet zugleich eine treffliche Bestätigung unserer Strukturvorstellungen (12).

Arine sind in der Literatur mit mehreren verschiedenen Symbolen formuliert worden.





Da sich Symbol II immer mehr durchzusetzen scheint, wollen auch wir uns im folgenden dessen bedienen. Dabei soll nie vergessen werden, daß es sich nicht um eine klassische, lineare Dreifachbindung handelt.

II. Aufgabenstellung

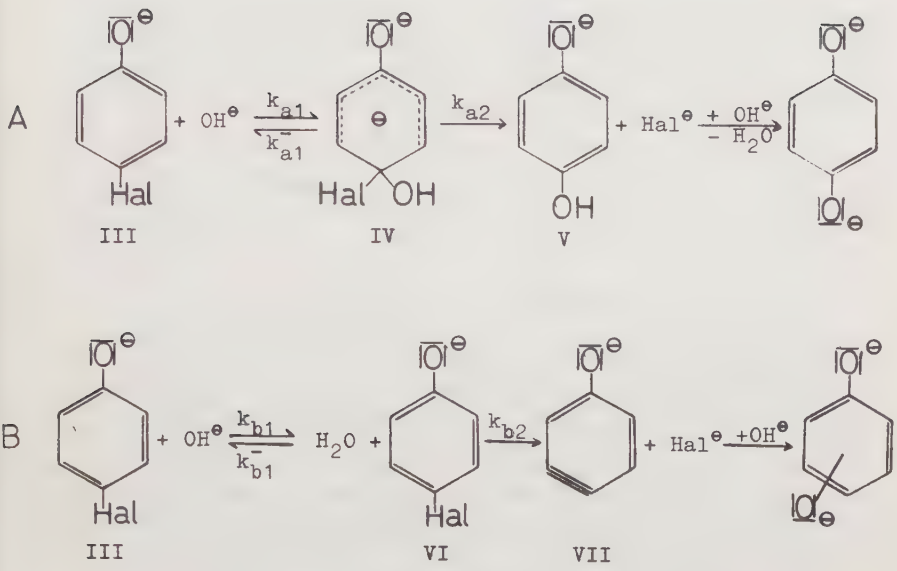
Die Behandlung von Phenolsulfonsäuren, Halogen-benzolsulfonsäuren und Halogenphenolen mit geschmolzenen Alkalien führt häufig zu den typischen Umlagerungen der Arin-Chemie. Leider stammen fast alle Informationen darüber aus der Literatur des vorigen Jahrhunderts. Das Fehlen geeigneter Analysenmethoden und die oft mangelnde Vergleichbarkeit der Versuchsbedingungen verschiedener Autoren schlug sich in mancherlei Widersprüchen und Unklarheiten nieder. So schien es uns gleichermaßen notwendig und reizvoll, eines der ältesten Kapitel der nucleophilen aromatischen Substitution mit modernen Mitteln neu zu überarbeiten.

Von nicht geringerem Interesse sind die erst kürzlich erschlossenen Cyclisierungen über Arine, denen der zweite Teil meiner Untersuchung gewidmet sei. Die Möglichkeit der Schliessung carbocyclischer Ringe stand dabei im Vordergrund.

III. Alkalischmelze bifunktioneller Aromaten

1. Wahl der Schmelzbedingungen

A priori erscheinen für den Ablauf von Alkalischmelzen sowohl der Eliminierungs-Additions-Mechanismus (B) wie auch derjenige mit primärer Addition (A) möglich. Diese Chemismen seien hier noch einmal am Beispiel der p-Halogenphenolate einander gegenübergestellt. In beiden Fällen folgt auf ein vorgelagertes Gleichgewicht ein unter den angewandten Bedingungen - grosser Überschuß an Alkali - irreversibler Schritt.



Für A ist die RG der Halogenid-Abspaltung aus IV (k_{a2}) gross gegenüber der Rückspaltungs-RG zu III (k_{a1}^-). Daher bestimmt k_{a1} die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion nach dem additiven Mechanismus. Es folgt für die Bildungsgeschwindigkeit von V

$$(1) \qquad \frac{d[V]}{dt} = k_{a1}\,[OH^{\ominus}]\,[III]$$

Für den Weg B liegt das vorgelagerte Gleichgewicht ganz auf der Seite der Ausgangsverbindung III, denn die Acidität der aromatischen Protonen ist außerordentlich gering. Diese Lage des Gleichgewichts erlaubt die Anwendung der Methode des Stationärzustands zur Lösung der partiellen Geschwindigkeitsgleichungen. Für die Bildungsgeschwindigkeit des Arins VII erhält man so:

$$(2) \qquad \frac{d[VII]}{dt} = \frac{k_{b1}k_{b2}}{k_{b1}^-[H_2O] + k_{b2}}\,[OH^{\ominus}]\,[III]$$

Die RG in Gleichung (2) ist im Gegensatz zu (1) eine Funktion

der Konzentration des Wassers. Bei einer Beteiligung beider Mechanismen muss eine Änderung der Wasserkonzentration notwendig zu inkonstanten Mengenverhältnissen der isomeren Endprodukte führen. Da bei der Schmelze ein Mol Reaktionswasser entsteht, lässt sich die Wasserkonzentration nur unter grossem Aufwand zuverlässig reproduzieren. Kann man aber erreichen, daß

$$(3) \qquad k_{b2} >> k_{b1}^{-} (H_2O) \quad , \quad \frac{k_{b2}}{k_{b1}^{-}} >> (H_2O)$$

ist, dann reduziert sich (2) zu

$$(4) \qquad \frac{d(VII)}{dt} = k_{b1} (OH^{\ominus}) (III)$$

und wird unabhängig von der Konzentration des Wassers.

Es wurde beobachtet, daß die Produktzusammensetzung tatsächlich von der Wasserkonzentration abhängt. Bei der Behandlung von o-Chlor- und o-Brom-phenol mit wässrigem Alkali im Autoklaven bei 250°- 300° entsteht nur Brenzcatechin (15), während die wasserfreie Alkalischmelze ein Gemisch von Resorcin und Brenzcatechin liefert (16 - 18).

Wir gingen von wasserfreiem Alkali aus und destillierten das Reaktionswasser im Stickstoffstrom ab. Unter diesen Bedingungen war zu erwarten, daß (3) erfüllt wurde. Es gelang auf diese Weise, konstante Isomerenverhältnisse zu erhalten. Die Arbeitstemperaturen lagen dabei zwischen 315° und 435°; reines Natriumhydroxyd schmilzt bei 318,4°, Kaliumhydroxyd bei 360,4° (19). Der zu hohe Schmelzpunkt des Lithiumhydroxyds 477° wurde durch Zugabe von 25 Molprozent Natriumhydroxyd auf 400° erniedrigt (20).

Die Aggressivität der Alkalihydroxydschmelzen, sowie die Forderung nach genauer Temperaturmessung und Abwesenheit von Wasser und Sauerstoff machten die Konstruktion einer speziellen Apparatur notwendig. Das Schmelzgut befindet sich in einem Nickeltiegel, der in Aluminiumoxydpulver eingebettet in einem Eisentopf steht. Der plangeschliffene obere Rand des Stahlgefäßes trägt einen mehrfach tubulierten Planschliffdeckel aus Duranglas, der luftdicht abschließt und eine dauernde Beobachtung der Schmelze zulässt. Die Schlifftubuli nehmen die Zu- und

Ableitungen des Reinstickstoffs, eine gläserne Schüttrinne zur Reagenszugabe und einen Rührer aus Nickel auf. Die Innen- und Außenheizung gewährleistet eine gleichmäßige Erhitzung. Die Temperaturmessung erfolgt mittels eines seitlich durch die Wandung des Eisengefäßes geführten Thermoelements an der Tiegelwand.

2. Stabilität der Endprodukte und Zuverlässigkeit der Analysen

Will man aus den Isomerenverhältnissen der Produkte sinnvolle Aussagen gewinnen, so müssen folgende Voraussetzungen erfüllt sein:

a) Die Endprodukte dürfen unter den Reaktionsbedingungen nicht isomerisiert werden;
b) die Analysenmethoden müssen hinreichend genau sein;
c) das Isomerenverhältnis darf bei der Aufarbeitung keine gerichtete Veränderung erfahren. Geringe systematische Verschiebungen lassen sich, wenn (b) erfüllt ist, durch Bestimmung des Verschiebungsfaktors rechnerisch korrigieren.

Die drei isomeren Dihydroxybenzole wurden unter Standardbedingungen mit Alkali verschmolzen. Es fanden in keinem Fall Isomerisierungen statt.

Die Aufarbeitung und Analyse der Diphenole erfolgte nach einer Standardmethode. Die Alkalihydroxydschmelzen wurden unter Eiskühlung in einem Überschuss verdünnter Salzsäure gelöst, die Dihydroxybenzole mit Äther extrahiert und durch zweifache Sublimation gereinigt. Brenzcatechin wurde in Natriumacetatpuffer mit Bleiacetat gefällt und als Bleisals gravimetrisch bestimmt. Die Analyse von Resorcin und Hydrochinon erfolgte IR-spektroskopisch in Cyclohexanon durch Vergleich mit Eichgemischen. Zur Prüfung der Genauigkeit wurden Testgemische der Dihydroxybenzole nach der Standardmethode mit Alkali behandelt, aufgearbeitet und analysiert Die Ergebnisse findet man in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt.

Tabelle 1

Eich-Schmelzen von Resorcin + Brenzcatechin

mg Resorcin	mg Brenzcatechin	Temp. °C	Zeit Stdn.	Ausbeute %	Verhältnis Theor.	Gef.
703	495	348	2,5	92	1,42	1,41
698	502	325	5,0	91	1,39	1,37
697	502	350	2,25	89	1,39	1,35
700	504	360	2,0	93	1,39	1,40

Tabelle 2

Eich-Schmelzen von Resorcin + Hydrochinon

mg Resorcin	mg Hydrochinon	Temp. °C	Zeit Stdn.	Ausbeute %	Verhältnis Theor.	Gef.
899	302	319	2,0	89	2,98	3,23
899	302	336	2,0	95	2,98	3,12
899	301	343	3,0	91	2,99	3,16
900	300	351	2,5	91	3,00	3,23
902	301	360	2,5	88	3,00	3,21

Der Verschiebungsfaktor des Isomerenverhältnisses Resorcin zu Brenzcatechin ergibt sich zu $1,01 \pm 0,01$; auf eine Korrektur der Messwerte kann hier verzichtet werden. Im Falle des Verhältnisses Resorcin zu Hydrochinon hat man eine Verschiebung um $6,5 \pm 1\%$ zugunsten des Resorcins. Hier erscheint eine Korrektur um diesen Wert sinnvoll. Der durch Alkalischmelze, Aufarbeitung und Analyse bedingte mittlere Fehler der Isomerenverhältnisse beträgt nach der Korrektur $\pm 1\%$.

3. Alkalischmelze der Halogenphenolate

a. p-Halogenphenolate

S.Tijmstra (16) behandelte p-Chlorphenol mit wasserhaltigem Kaliumhydroxyd 2 Stdn. bei 200° und fand ausschließlich Hydrochinon. p-Bromphenol lieferte unter den gleichen Bedingungen viel Hydrochinon neben Spuren Resorcin. H.E.Fierz-David und G.Stamm (21) erhielten durch "Backen" von p-Chlorphenolat mit festem Natriumhydroxyd bei 310° Resorcin in 38% Ausbeute. Andere Autoren (Tabelle 3) führten die Schmelze bei "möglichst niedriger Temperatur" mit wasserhaltigem Kaliumhydroxyd aus. Außer T.Petersen und R.Baehr-Predari (22), die neben Hydrochinon durch Farbreaktion mit Eisen-III-chlorid Spuren an Resorcin nachweisen konnten, wurde jeweils nur ein Diphenol-Isomer gefunden. Nach meinen Ergebnissen erhält man immer ein Gemisch von Resorcin und Hydrochinon. Der Grund für diese Abweichung von den Erfahrungen anderer Autoren liegt wohl darin, daß sie die Diphenole durch Umkristallisieren reinigten. Möglicherweise spielt

auch der Wassergehalt ihrer Schmelzen eine Rolle.

Brenzcatechin erhält man, wie zu erwarten, aus p-Halogenphenolaten nicht.

Tabelle 3

p-Halogenphenolate, Literaturergebnisse

Substituent	Brenzcatechin	Resorcin	Hydrochinon	
p-Chlor	-	(+)	+	(22)
	-	+	-	(23)(21)
	-	-	+	(16)
p-Brom	-	+	+	(16)
	-	+	-	(24)
p-Jod	-	+	-	(25)
	-	-	+	(26)(27)

Bei eigenen Versuchen mit p-Fluorphenolat unter Standardbedingungen (Tab. 4) ergab sich, daß das Isomerenverhältnis weitgehend unabhängig von der Art des eingesetzten Alkalis sowie einer Variation der Temperatur um 65° ist. Der gleiche Sachverhalt spiegelt sich in den Tabellen 5 - 7 wieder. Es ist deshalb erlaubt, innerhalb jeder Gruppe über die Einzelwerte zu mitteln.

Tabelle 4

p-Fluorphenolat

Einwage[+)] g	Alkali 15 g	Temp. °C	Zeit Min.	Ausbeute %	Verhältnis Resorcin : Hydrochinon
1,40	NaOH	320	75	50	75,6 : 24,4
1,50	NaOH	320	90	63	75,1 : 24,9
1,40	NaOH	385	55	45	75,3 : 24,7
1,50	KOH	383	40	--	75,2 : 24,8

Tabelle 5

p-Chlorphenolat

Einwage[+)] g	Alkali 15 g	Temp. °C	Zeit Min.	Ausbeute %	Verhältnis Resorcin : Hydrochinon
1,50	NaOH	336	120	49	75,8 : 24,2
1,50	NaOH	326	60	56	76,2 : 23,8
1,50	NaOH	336	60	62	76,1 : 23,9
1,50	NaOH	385	60	34	73,5 : 26,5

[+)] Die Einwage bezieht sich auf das dem Alkalihydroxyd entsprechende Phenolat.

Tabelle 6

p-Bromphenolat

Einwage[+] g	Alkali 15 g	Temp. °C	Zeit Min.	Ausbeute %	Verhältnis Resorcin : Hydrochinon
1,50	NaOH	328	50	53	74,7 : 25,3
1,50	NaOH	331	60	54	75,7 : 24,3
1,50	NaOH	380	55	55	74,1 : 25,9
1,50	KOH	378	65	44	74,8 : 25,2

Tabelle 7

p-Jodphenolat

Einwage[+] g	Alkali 15 g	Temp. °C	Zeit Min.	Ausbeute %	Verhältnis Resorcin : Hydrochinon
1,50	NaOH	326	90	52	76,5 : 23,5
1,50	NaOH	326	75	55	76,3 : 23,7
1,50	NaOH	385	60	51	76,4 : 23,6
1,50	KOH	385	60	49	75,0 : 25,0

Tabelle 8

Mittlere Isomerenverhältnisse bei den p-Halogenphenolaten

Substituent	Resorcin : Hydrochinon	
p-Fluor	75,3 : 24,7	= 3,05 ± 0,02
p-Chlor	75,5 : 24,5	= 3,06 ± 0,11
p-Brom	74,8 : 25,2	= 2,96 ± 0,05
p-Jod	75,8 : 24,2	= 3,14 ± 0,06

Die Isomerenverhältnisse der Tabelle 8 sind unter Berücksichtigung des statistischen Fehlers identisch.

Beim Additions-Eliminierungs-Mechanismus (A von S. 9) erfolgt die Produktbestimmung im RG-bestimmenden Schritt. Erfahrungsgemäß beeinflußt die Natur des Halogens die Geschwindigkeit erheblich (28). Auch für den Eliminierungs-Additionsweg B (S.9) wurde ein solcher Einfluß auf die Bruttogeschwindigkeit nachgewiesen (11), jedoch erfolgt die Produktbestimmung erst nach der geschwindigkeitsbestimmenden Stufe k_{b1} und ist nachweislich unabhängig von der Natur des Halogens (6).

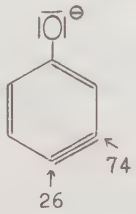
Die Unabhängigkeit des Isomerenverhältnisses von der Natur des Halogens in den p-Halogenphenolaten ist mit einem

[+] s. Fußnote S.13

Nebeneinander der Mechanismen A und B nicht vereinbar. Eine völlig gleichartige Beeinflussung der RG beider Reaktionswege ist denkbar unwahrscheinlich; das experimentelle Material zeigt nämlich mannigfache Unterschiede in den relativen Halogenreaktivitäten bei nucleophilen Substitutionen (6,28).

Bei Verwendung vier verschiedener Halogenphenolate kann das Isomerenverhältnis praktisch nur konstant bleiben, wenn ein einheitlicher Mechanismus vorliegt. Das Indiz der Umlagerungen zeigt, daß es sich um den Arin-Mechanismus handelt.

Durch Mittelung über sämtliche Versuchsergebnisse bei den p-Halogenphenolaten erhält man das Anlagerungsverhältnis für Hydroxylanionen an 3,4-Dehydrophenolat. Nach Korrektur der durch Analyse und Aufarbeitung bedingten Verschiebung (S.12) findet man 3,05 $\pm$ 0,03 für m- zu p-Anlagerung. Eine anschaulichere Darstellung ist die folgende:



Die Unabhängigkeit des Isomerenverhältnisses von der Natur des Alkalis war nicht unbedingt vorauszusehen. Auch berechtigt der fehlende Kation-Einfluß noch nicht zu der Aussage, ob sich das Hydroxyl-Ion oder kovalentes Alkalihydroxyd an das Arin anlagert.

b. o-Halogenphenolate

Die Literatur (Tab.9) berichtet über die Entstehung von Resorcin und Brenzcatechin aus den o-Halogenphenolaten; Hydrochinon wurde nie beobachtet.

Tabelle 9

o-Halogenphenolate, Literaturergebnisse

Substituent	Brenzcatechin	Resorcin	Hydrochinon	
o-Chlor	+	+	-	(16)(17)(18)
	+	-	-	(30)
o-Brom	+	+	-	(31)
o-Jod	+	-	-	(26)(27)(29)

S.Tijmstra (16) erhielt bei der Behandlung von o-Chlorphenol mit wasserhaltigem Kaliumhydroxyd bei 250° nach 15 Min. Ausgangsmaterial unverändert zurück, nach 2 Stdn. wurde Resorcin und Brenzcatechin gefunden. Unter ähnlichen Bedingungen erhielten auch E.Nölting (17) und T.Chandelon (18) das gleiche Gemisch. A.Faust und H.Müller dagegen konnten nur Brenzcatechin als schwerlösliches Bleisalz nachweisen (30).

Nach K.Fitzig und E.Mager liefert o-Bromphenol mit konzentrierter Kalilauge bei "möglichst niedriger Temperatur" Resorcin und Brenzcatechin im ungefähren Verhältnis 10 : 1. Die Trennung erfolgte durch Umkristallisieren (31).

Aus o-Jodphenol wurde mit wasserhaltigem Kaliumhydroxyd bei Temperaturen bis 250° nur Brenzcatechin erhalten, das durch Umkristallisieren zur Identifizierung gereinigt wurde (26,27,29).

Eigene Versuche lieferten immer ein Gemisch von Resorcin und Brenzcatechin. Vermutlich ist die Aufarbeitungsmethode, Umkristallisieren, auch hier neben einem vielleicht möglichen Wassereffekt (S.10), dafür verantwortlich, daß nicht alle Autoren Resorcin nachweisen konnten.

Wie die Tabellen 10-12 zeigen, ist auch hier die Unabhängigkeit der Isomerenverhältnisse von der Art des Alkalis und der Schmelztemperatur gewahrt. Ein Substituenteneffekt des Halogens fehlt.

Tabelle 10

o-Chlorphenolat

Einwage[+)] g	Alkali 15 g	Temp. °C	Zeit Min.	Ausbeute %	Verhältnis Resorcin : Brenzcatechin
1,50	NaOH	328	30	53	56,8 : 43,2
1,50	NaOH	336	55	57	58,6 : 41,4
1,50	NaOH	332	60	66	59,1 : 40,9
1,50	NaOH	378	20	41	57,0 : 43,0
1,50	KOH	384	20	59	57,6 : 42,4

Tabelle 11

o-Bromphenolat

Einwage[+)] g	Alkali 15 g	Temp. °C	Zeit Min.	Ausbeute %	Verhältnis Resorcin : Brenzcatechin
1,50	NaOH	322	60	65	59,2 : 40,8
1,50	NaOH	374	50	58	59,2 : 40,8
1,50	KOH	377	40	51	55,7 : 44,3

[+)] s. Fußnote S.13

Tabelle 12

o-Jodphenolat

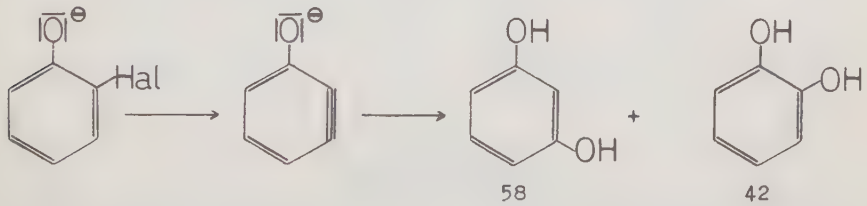
Einwage[+)] g	Alkali 15 g	Temp. °C	Zeit Min.	Ausbeute %	Verhältnis Resorcin : Brenzcatechin
1,50	NaOH	328	75	49	59,3 : 40,7
1,50	NaOH	388	35	47	55,8 : 44,2
1,50	NaOH	331	55	50	57,5 : 42,5
1,50	KOH	384	30	27	57,1 : 42,9

Tabelle 13

Mittlere Isomerenverhältnisse bei den o-Halogenphenolaten

Substituent	Resorcin : Brenzcatechin	
o-Chlor	57,8 : 42,2	= 1,37 ± 0,03
o-Brom	57,8 : 42,2	= 1,37 ± 0,07
o-Jod	57,2 : 42,8	= 1,34 ± 0,03

Auch die Alkalischmelze der o-Halogenphenolate verläuft also vollständig nach dem Eliminierungs-Additions-Mechanismus. Als Anlagerungsverhältnis ergibt sich 1,36 ± 0,02 für m- zu o-Anlagerung.



58 42

c. m-Halogenphenolate

In der Reihe der m-Halogenphenolate wurde von früheren Bearbeitern neben Resorcin nur in einem Fall Brenzcatechin in Spuren gefunden. Hydrochinon entstand nie.

Tabelle 14

m-Halogenphenolate, Literaturergebnisse

Substituent	Brenzcatechin	Resorcin	Hydrochinon	
m-Chlor	-	+	-	(16)
m-Brom	(+)	+	-	(31)
m-Jod	-	+	-	(26)(29)

[+)] s. Fußnote S.13

Alle Autoren arbeiteten mit Kaliumhydroxyd und setzten Wasser zu. S.Tijmstra (16) erhielt aus m-Chlorphenol bei 250° nach 2 Stdn. Resorcin neben unverändertem Ausgangsmaterial. R.Fittig und E.Mager (31) fanden bei der Schmelze des m-Bromphenols bei möglichst niedriger Temperatur neben Resorcin Spuren von Brenzcatechin, das sie in den Mutterlaugen der Resorcin-Kristallisation als Bleisalz nachweisen konnten. Nach E.Nölting und Th. Stricker (29) gibt o-Jodphenolat bei Temperaturen bis 250° nur Resorcin. Ausbeuten werden von den Autoren nicht angegeben. Daß Brenzcatechin nicht in allen Fällen gefunden wurde, mag die gleichen Gründe haben wie bei den o- und p-Halogenphenolaten (S.12,16).

Meine Ergebnisse, zusammengefaßt in den Tabellen 15-17, zeigen das schon von den anderen Halogenphenolaten gewohnte Bild. Das Fehlen von Substituenteneffekten beweist einen einheitlichen Arin-Mechanismus.

Tabelle 15

m-Fluorphenolat

Einwage[+)] g	Alkali 15 g	Temp. °C	Zeit Min.	Ausbeute %	Verhältnis Resorcin : Brenzcatechin
1,00	NaOH	331	55	62	61,2 : 38,8
1,00	NaOH	384	45	54	59,2 : 40,8
1,00	KOH	386	30	53	59,9 : 40,1

Tabelle 16

m-Chlorphenolat

Einwage[+)] g	Alkali 15 g	Temp. °C	Zeit Min.	Ausbeute %	Verhältnis Resorcin : Brenzcatechin
1,50	NaOH	326	145	49	57,8 : 42,2
1,50	NaOH	324	90	48	58,9 : 41,1
1,50	NaOH	380	100	53	60,1 : 39,9
1,50	KOH	378	40	49	59,7 : 40,3

Tabelle 17

m-Bromphenolat

Einwage[+)] g	Alkali 15 g	Temp. °C	Zeit Min.	Ausbeute %	Verhältnis Resorcin : Brenzcatechin
1,50	NaOH	336	60	57	58,3 : 41,7
1,50	NaOH	327	60	59	60,2 : 39,8
1,50	NaOH	384	60	52	62,3 : 37,7

[+)] s. Fußnote S.13

Tabelle 17, Fortsetzung

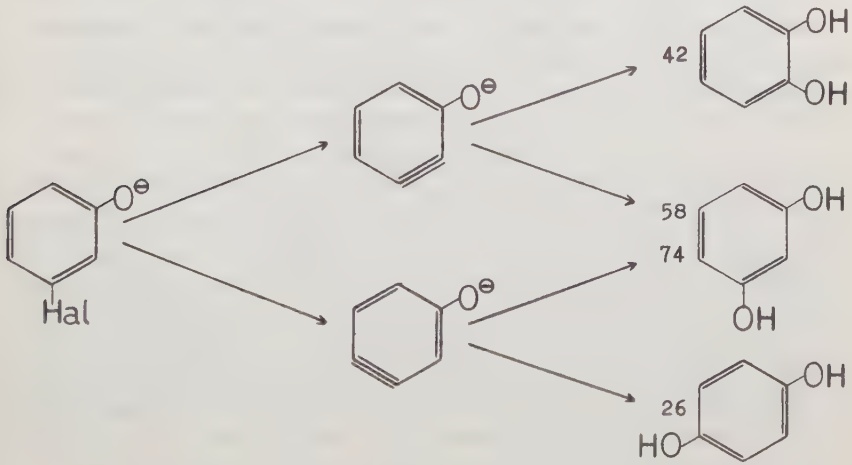
Einwage[+)] g	Alkali 15 g	Temp. °C	Zeit Min.	Ausbeute %	Verhältnis Resorcin : Brenzcatechin
1,50	NaOH	332	75	63	58,6 : 41,4
1,50	NaOH	336	70	53	61,4 : 38,6
1,50	KOH	388	36	30	58,8 : 41,2

Tabelle 18

Mittlere Isomerenverhältnisse bei den m-Halogenphenolaten

Substituent	Resorcin : Brenzcatechin	
m-Fluor	60,0 : 40,0	= 1,50 ± 0,04
m-Chlor	59,2 : 40,8	= 1,45 ± 0,03
m-Brom	59,8 : 40,2	= 1,49 ± 0,04

Im Gegensatz zu der Schmelze der anderen Halogenphenolate besteht bei den Phenolaten der m-Reihe die Möglichkeit zur Bildung zweier Arine.



Die Entstehung von 3,4-Dehydrophenolat sollte sich durch das Auftreten von Hydrochinon, die von 2,3-Dehydrophenolat durch Brenzcatechin zu erkennen geben. Da kein Hydrochinon gefunden wurde, sollte die Reaktion ausschließlich über die 2,3-Dehydro-

[+)] s. Fußnote S.13

Verbindung verlaufen und Resorcin und Brenzcatechin im Verhältnis 58 : 42 liefern. Das ist nur annähernd der Fall, wie ein Vergleich des Mittelwertes der Isomerenverhältnisse der m-Reihe V_m mit dem Anlagerungsverhältnis an 2,3-Dehydrophenolat V_o lehrt.

$$V_m = 1{,}48 \pm 0{,}02 : 1{,}00 \text{ für m- zu o-}$$
$$V_o = 1{,}36 \pm 0{,}02 : 1{,}00 \text{ für m- zu o-}$$

Die Abweichung dürfte außerhalb der Fehlergrenze liegen. Mit einer ca. 6-proz. Beteiligung von 3,4-Dehydrophenolat am Reaktionsgeschehen trägt man ihr am besten Rechnung. Der zu erwartende Gehalt von 1,6% Hydrochinon im Reaktionsprodukt liegt leider unterhalb der IR-analytischen Nachweisgrenze (ca. 3%). Diese Nachweisgrenze ist übrigens höher als der statistische Fehler der IR-Bestimmung grösserer Quantitäten Hydrochinon (1%,S.12); die Messbande des Hydrochinons liegt nämlich auf der Flanke einer starken Resorcin-Bande.

Daß der geringe Mehrgehalt an Resorcin in den Produkten aus m-Halogenphenolat auf den konkurrierenden Additionsmechanismus zurückgeht, ist experimentell nicht auszuschliessen. Es ist allerdings sehr unwahrscheinlich, da bei o- und p-Halogenphenolat die gesamte Substitution über die Dehydrophenolate erfolgt.

Daß der Angriff des Alkalis auf das m-Halogenphenolat überwiegend zwischen Hydroxy- und Halogen-Funktion und nur zu ca. 6% in p-Stellung erfolgt, bedeutet, daß die anionische Sauerstoff-Funktion neben dem Halogen acidifizierend auf die ihr benachbarten Wasserstoffatome wirkt. Diese zunächst erstaunliche Tatsache wird verständlicher mit der Überlegung, daß die Metallierung ja keine Reaktion am π-System ist, sondern am dazu orthogonalen σ-Bindungssystem angreift. Damit verliert der mesomere Effekt an Bedeutung, und der induktive Effekt der anionischen Sauerstoff-Funktion wird massgebend. Eine Beobachtung von A.A.Morton und R.L.Letsinger (32) bestätigt diese Erfahrung. Sie fanden, daß Kalium- und Natriumphenolat von Amylnatrium in Dodecan bei 50° ausschließlich in o-Stellung metalliert wird. Erst die Zweitmetallierung nutzt neben der noch freien o- auch die p-Position.

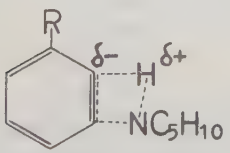
d. Diskussion der Hydroxylanlagerung an Dehydrophenolate

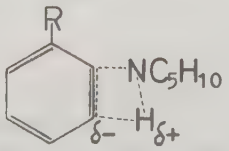
Unter den Bedingungen der "wasserfreien" Alkalischmelze kommt bei den Halogenphenolaten nur der Eliminierungs-Additions-Mechanismus zum Zuge; höhere Wasserkonzentrationen können diesen Mechanismus zugunsten des konkurrierenden Chemismus mit primärer Addition unterdrücken. So liefern o-Chlor- und o-Bromphenol mit wässrigem Alkali bei 250°- 300° reines Brenzcatechin (15, S.10).

Der additive Mechanismus wird, als Reaktion am π-System, durch die anionische Sauerstoff-Funktion außerordentlich erschwert. Die O^--Gruppe besitzt die grösste negative δ_p- bzw. δ_m-Konstante der Hammett-Gleichung.

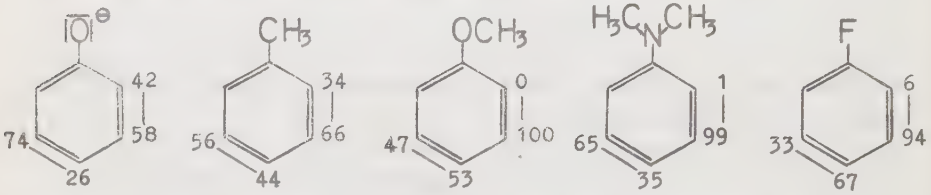
Die induktiv-acidifizierende Sauerstoff-Funktion sollte die Neigung der Halogenphenolate zum Arinmechanismus im Verhältnis zu der entsprechenden Reaktivität der Halogenbenzole eher erhöhen. Arbeiten von A.T.Bottini und J.D.Roberts (7) sowie A.Lüttringhaus und D.Ambros (33) beweisen die Beteiligung von Benz-in als eine Zwischenstufe der Umsetzung von Halogenbenzolen mit wässrigem Alkali. Wegen der hohen Konzentration der "Säure" Wasser sind diese Bedingungen jedoch ungünstiger für einen Arin-Mechanismus als die der wasserfreien Alkalischmelze.

Die Phänomene der Basenaddition an Arine sind bisher nur für die Addition von Aminen befriedigend geklärt. R.Huisgen und K.Herbig untersuchten die Anlagerung von Piperidin an substituierte Arine (34). Die beobachteten Anlagerungsverhältnisse deuten darauf hin, daß im Übergangszustand der Piperidin-Addition die Schliessung der N-C-Bindung weiter fortgeschritten ist als die der C-H-Bindung. In der Stabilisierung der auftretenden δ^--Ladung durch den Substituenten scheint der bedeutsamste orientierende Faktor zu liegen.





Einige von den Autoren gemessene Piperidin-Additionsverhältnisse an 3- und 4-substituierte Benz-ine seien dem Anlagerungsverhältnis von Alkalihydroxyd an Dehydrophenolat gegenübergestellt. Zwar sind solche Additionsverhältnisse recht wenig von der Natur des nucleophilen Agens abhängig; ob die Daten hier - geschmolzenes Alkalihydroxyd bei 350° - noch mit denen der Piperidin-Addition in Äther bei 35° vergleichbar sind, bleibt dahingestellt.



Der Einfluß von Substituenten pflegt mit zunehmender Entfernung von der Extrabindung des Benz-ins rasch abzufallen. Das für 3,4-Dehydrophenolat beobachtete Verhältnis 74 : 26 ist größer als irgendein bekanntes Verhältnis der Piperidin-Addition.

Überraschend ist nun das 42:58-Verhältnis bei der Hydroxylanlagerung an 2,3-Dehydrophenolat. Die Abweichung vom statistischen 1:1-Verhältnis ist geringer als bislang bei irgendeinem 3-substituierten Benz-in beobachtet. Es drängt sich der Gedanke auf, daß das Verhältnis 42 : 58 durch Kompensation entgegengesetzter Substituenteneffekte, die allerdings der Klärung harren, zustandekommt. Der elektrostatische Faktor hätte eine weitgehende Hydroxyladdition in 3-Stellung erwarten lassen.

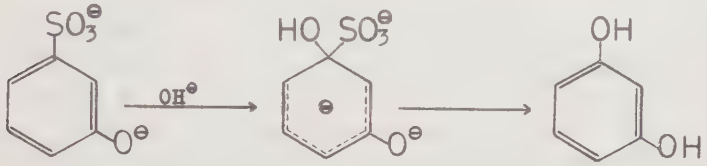
Die Kenntnis vom Zustand geschmolzener Alkalien ist zu gering, um Schlüsse auf die Natur des Übergangszustandes der Hydroxyl-Anlagerung an Dehydrophenolat zu gestatten. Die Annahme eines cyclischen Übergangszustandes mit unsymmetrischer Bindungsschliessung reicht allein nicht aus, um das Additionsverhalten zu erklären.

4. Alkalischmelze der Phenolsulfonate

L.Barth und C.Senhofer berichten von Resorcin als einzigem Produkt der Alkalischmelze des m-Phenolsulfonats (2,35). Das gleiche Ergebnis zeitigten meine Versuche.

Einwage	Alkali	Temp.	Resorcin
1,80g Mono-Kalium-Salz	15g NaOH	420°	71%
2,00g Mono-Natrium-Salz	10g LiOH + 2g NaOH	426°	54%

Die Reaktion verläuft also vollständig über den klassischen Additions-Eliminierungs-Weg, da bei einer Beteiligung des Arin-Mechanismus über die Dehydrophenolate Brenzcatechin oder Hydrochinon entstehen müsste.



Aus o-Phenolsulfonat wurde mehrfach von früheren Bearbeitern Brenzcatechin erhalten (2,36,37,38). Meine Versuche ergaben daneben noch erhebliche Anteile an Resorcin (Tab.19).

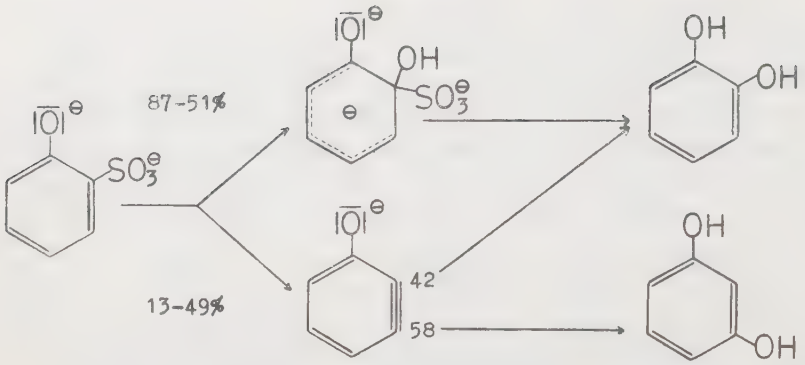
Während das m-Phenolsulfonat ausschließlich den additiven Weg wählt, unterdrückt der mesomere Effekt der anionischen Sauerstoff-Funktion beim o-Phenolsulfonat diesen Mechanismus genug, um auch den Eliminierungs-Additions-Mechanismus zum Zuge kommen zu lassen. Auch die benachbarten Anionfunktionen im o-Phenolat-sulfonat dürften den Angriff des Hydroxyl-Ions am Stammkohlenstoff des $-SO_3^{\ominus}$ erschweren. Das Verhältnis der beiden Reaktionswege hängt nur wenig von der Schmelztemperatur, wohl aber von der Natur des Alkalis ab.

Tabelle 19

o-Phenolsulfonat

Einwage g	Alkali	Temp. °C	Zeit Min.	Ausbeute %	Verhältnis Resorcin : Brenzcatechin
2,06++	15g KOH	380	180	66	7,6 : 92,4
2,07++	15g KOH	380	180	68	7,4 : 92,6
2,00+	15g NaOH	324	180	34	20,8 : 79,2
2,00+	15g NaOH	322	205	30	19,2 : 80,8
2,00+	15g NaOH	372	220	56	20,0 : 80,0
2,00+	15g NaOH	418	60	42	22,0 : 78,0
2,00+	10g LiOH + 2g NaOH	433	160	33	27,8 : 72,2

+Mono-Natrium-Salz ++Mono-Kalium-Salz



Aus dem Additionsverhältnis des 2,3-Dehydrophenolats (S.17) und den Werten der Tabelle 19 lässt sich die prozentuale Beteiligung der konkurrierenden Mechanismen berechnen.

Alkali	% additiver Mechanismus	% Arin-Mechanismus
KOH	87	13
NaOH	66	34
LiOH + NaOH (5:1)	51	49

Gleiche molare Mengen von o- und m-Phenolsulfonat wurden mit Natriumhydroxyd kurzfristig geschmolzen. Die etwa 6,4 mal raschere Reaktion des m-Phenolsulfonats bietet eine treffliche Bestätigung der Annahme, daß beim o-Phenolsulfonat der Eliminierungsweg durch Verlangsamung des Mechanismus mit primärer Addition sichtbar wird.

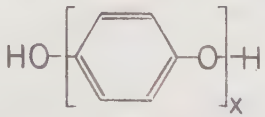
Temp. °C	Zeit Min.	Resorcin % d.Th. bezogen auf gesamtes Phenolsulfonat	Brenzcatechin
340	5	26,2	4,5

Die Behandlung des p-Phenolsulfonats mit geschmolzenen Alkalien liefert im Gegensatz zum o- und m-Isomeren nur einen sehr geringen Phenolanteil, der aus Resorcin und Phenol besteht. Das Hauptprodukt ist ein braunschwarzer, in Äther unlöslicher Teer. Dieses Verhalten findet sich auch in der Literatur beschrieben. Zuweilen wurden auch Spuren von Hydrochinon gefunden (2,21,37).

Der Teer ist bei Zimmertemperatur fest und erweicht bei ca. 70°. Er ist löslich in Methanol und wässrigem Alkali. Die Sub-

stanz ist laut IR-Spektrum aromatisch und besitzt Hydroxylgruppen. Eine Reinigung liess sich leider nicht durchführen.

Man könnte den Teer für oligomere Polyphenyläther der Formel



halten, von einer bevorzugten Substitution des $-SO_3^{\ominus}$ durch Phenolat herrührend. Dagegen sprechen die guten Ausbeuten an Diphenolen aus o- und m-Phenolsulfonat. Da andererseits p-Halogen-phenolate ohne Schwierigkeit auch Hydrochinon liefern, ist es naheliegend, Redox-Reaktionen des Hydrochinon-dianions mit p-Phenolsulfonat anzunehmen. Dafür spricht auch, daß man bei der Behandlung gleicher molarer Mengen Hydrochinon und p-Phenolsulfonat mit Kaliumhydroxyd bei 395° nach 90 Min. nur 43% des Hydrochinons wiedergewinnt. Daneben findet man noch 9% d.Th. Resorcin, bezogen auf p-Phenolsulfonat. Behandelt man ein Gemisch von o-Phenolsulfonat mit 20 Mol-% Hydrochinon mit Kaliumhydroxyd bei 395°, so erhält man nach 90 Min. beträchtliche Mengen Teer. Nur 60% des eingesetzten Hydrochinons lassen sich zurückgewinnen. Für das Produktverhältnis von Resorcin zu Brenzcatechin findet man 17,7 : 82,3 anstatt 7,5 : 92,5.

5. Alkalischmelze der Benzoldisulfonate

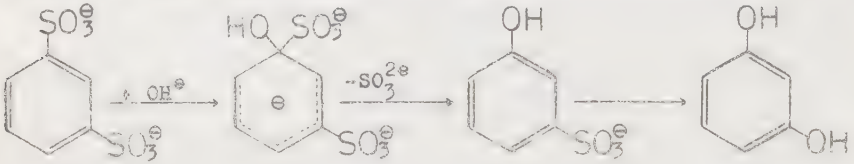
Die Alkalischmelze des m-Benzoldisulfonats dient der industriellen Darstellung des Resorcins. Andere Diphenole wurden nie beobachtet (2,21,37,39).

Einwage Di-Kalium-Salz	Alkali 15g	Temp. °C	Zeit Min.	Ausbeute Resorcin
2,49g	KOH	376	180	76%

Schmieren treten nicht auf, sodaß eine Bildung p-Phenolsulfonat, die über einen Arinmechanismus denkbar wäre, unwahrscheinlich ist. Die Entstehung von o-Phenolsulfonat als Nebenprodukt eines Eliminierungs-Mechanismus kann wegen der Abwesenheit von Brenzcatechin ausgeschlossen werden.

Zwischenstufe der Reaktion ist also das m-Phenolsulfonat, das sich nach beiden Mechanismen der nucleophilen aromatischen Substitution bilden könnte. Wegen der grossen Neigung der Arylsulfonate zum

additiven Mechanismus geht man wohl nicht fehl in der Annahme, daß sich beide Reaktionsschritte ohne Eliminierung vollziehen.



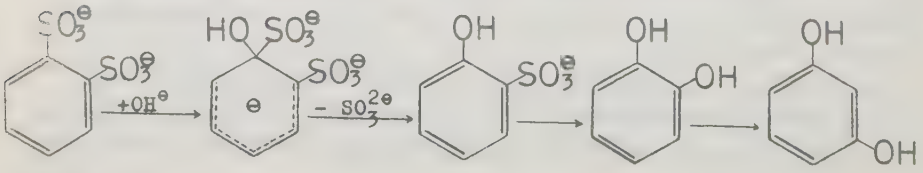
Die Behandlung des o-Benzoldisulfonats mit geschmolzenem Natriumhydroxyd liefert ein Gemisch von Resorcin und Brenzcatechin im gleichen Verhältnis wie die o-Phenolsulfonat-Schmelze. Bei der Kaliumhydroxyd-Schmelze liegt die Differenz der beiden Isomerenverhältnisse mit 2,2% wenig außerhalb der Fehlergrenze von 1%.

Tabelle 20

o-Benzoldisulfonat

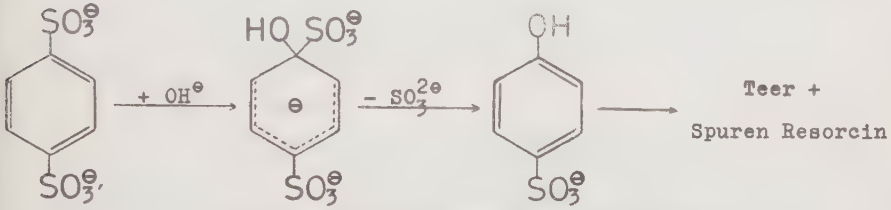
Einwage[+)] g	Alkali 15 g	Temp. °C	Zeit Min.	Ausbeute %	Verhältnis Resorcin : Brenzcatechin
3,11	KOH	380	180	30	9,7 : 90,3
3,01	KOH	380	180	29	9,8 : 90,2
2,00	NaOH	370	225	63	19,9 : 80,1

Aus der Schmelze des o-Chlor-benzolsulfonats (S.29) wissen wir, daß 2,3-Dehydrobenzolsulfonat mindestens zu 32% in m-Phenolsulfonat übergeht, aus dem schließlich Resorcin entsteht. Wäre am ersten Substitutions-Schritt der Arin-Mechanismus beteiligt, so müsste o-Benzoldisulfonat mehr Resorcin liefern als o-Phenolsulfonat. Das ist bei den Schmelzen mit Kaliumhydroxyd auch erfüllt. Die Abweichung vom Isomerenverhältnis des o-Phenolsulfonats ist allerdings so klein, daß der Arin-Mechanismus, wenn überhaupt, nur in sehr geringem Ausmaß beteiligt sein kann. Die Neigung der Arylsulfonate zum additiven Mechanismus ist so gross, daß selbst die benachbarten Anion-Funktionen des o-Disulfonats diesen Verlauf kaum einschränken.



+) Es wurde jeweils das dem Hydroxyd entsprechende Dialkali-benzoldisulfonat eingesetzt.

Die Schmelze des p-Benzoldisulfonats liefert, wie schon in der Literatur beschrieben (2,21,40) einen Teer, der laut IR-Spektrum mit dem aus p-Phenolsulfonat gewonnenen identisch ist. Das p-Phenolsulfonat zeigt dann bei der Behandlung mit Alkalihydroxyd die S.24 skizzierten Schwierigkeiten.



6. Alkalischmelze der Chlor-benzolsulfonate

a. o-Chlor-benzolsulfonat

Über die Schmelze des o-Chlor-benzolsulfonats finden sich keine Angaben in der Literatur. H.Limpricht (41) berichtet aber, daß alle Brom-benzolsulfonate Resorcin liefern.

o-Chlor-benzolsulfonat ergibt in der Alkalischmelze auffällig schwankende Verhältnisse von Resorcin zu Brenzcatechin. Mit der Länge der Reaktionsdauer steigt der Gehalt an Brenzcatechin. Die Gesamtausbeuten zeigen, daß es sich um eine recht langsame Reaktion handelt.

Tabelle 21

o-Chlor-benzolsulfonat

Einwage g Na-Salz	Alkali 15 g	Temp. °C	Zeit Min.	Ausbeute %	Verhältnis Resorcin : Brenzcatechin
2,50	NaOH	322	10	23	95,3 : 4,7
2,00	NaOH	315	60	21	87,0 : 13,0
2,00	NaOH	325	70	41	84,6 : 15,4
2,00	NaOH	326	130	44	78,0 : 22,0

Beim ersten Versuch der Tabelle 21 wurde nur 10 Min. geschmolzen. Aus dem salzsauren Extraktionsrückstand der Schmelze konnten 24% d.Th. o-Phenolsulfonat isoliert werden, das offensichtlich viel langsamer der weiteren Substitution unterliegt.

Zwischenprodukt für die Hauptmenge des Resorcins ist das m-Phenolsulfonat, denn alle anderen möglichen Erstsubstitutionsprodukte liefern mehr als 4,7% Brenzcatechin im Diphenolgemisch. Für eine Be-

teiligung der Halogenphenole am Reaktionsgeschehen f nden sich keine klaren Anhaltspunkte. Die Weiterreaktion des m-Halogenphenolats ist allerdings derjenigen des m-Phenolsulfonats kaum geschwindigkeitsmäßig unterlegen.

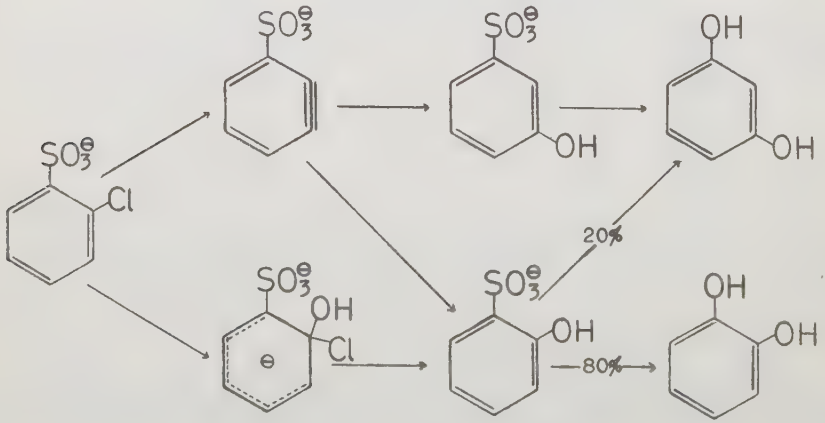
Gleiche molare Mengen von m-Chlorphenol und m-Phenolsulfonat wurden 4 Min. bei 345° mit Natriumhydroxyd behandelt.

% d.Th. bezogen auf das Ausgangsgemisch	
Resorcin	Brenzcatechin
44,7	11,1

Aus diesen Werten berechnen sich die relativen RG zu:

m-Phenolsulfonat, additiver Mechanismus	≡ 1,00
m-Chlorphenol, Arin-Mechanismus	= 0,95

Die beiden Verbindungen reagieren praktisch gleich schnell. Das Verhältnis der Diphenole, die über diese Zwischenprodukte entstehen, kann also nicht zeitabhängig sein. Der Gehalt der ersten Schmelze der Tabelle 21 bietet eine obere Grenze für die Bildung von Brenzcatechin über m-Chlorphenol. Der grösste Teil dieser 4,7% Brenzcatechin stammten aber wohl aus dem o-Phenolsulfonat. m-Chlorphenol kann also nur zu weniger als 8% an der Gesamtreaktion beteiligt sein. o- und m-Phenolsulfonat sind also fast allein Zwischenstufen der Alkalischmelze des o-Chlor-benzolsulfonats. Das folgende Reaktionsschema trägt diesen Tatsachen Rechnung.



Offensichtlich wird o-Phenolsulfonat schneller gebildet als verbraucht und damit angereichert. m-Phenolsulfonat reagiert dagegen rascher weiter, als es entsteht. Die Reaktionsschritte sind sämtlich irreversibel.

Dem prozentualen Brenzcatechingehalt B jeder Schmelze entspricht, sofern man eine etwaige geringe Beteiligung von Halogenphenolaten vernachlässigt, ein bestimmter über o-Phenolsulfonat entstandener Resorcin-Anteil R_o. Aus den Erbebnissen der o-Phenolsulfonat-Schmelze (S.23) folgt:

$$R_o = 0{,}25\ B.$$

Der über m-Phenolsulfonat entstandene Resorcin-Anteil R_m ergibt sich als Differenz des gesamten Resorcingehalts R und R_o:

$$R_m = R - R_o = R - 0{,}25\ B.$$

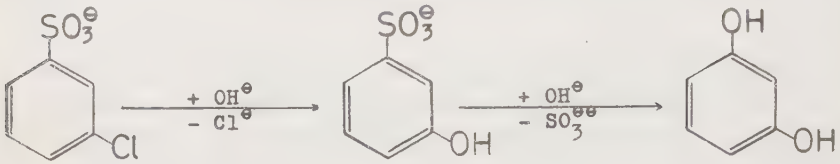
Das Produkt von $R_m/100$ mit der Gesamtausbeute gibt die Ausbeute des Resorcin-Anteils an, der über m-Phenolsulfonat entstanden ist; so im letzten Versuch der Tabelle 21 32%. Dieser Wert bietet eine untere Grenze für die Beteiligung von m-Phenolsulfonat am Reaktionsgeschehen. Also erfolgt die Substitution des o-Chlor-benzolsulfonats in erster Stufe mindestens zu 32% nach dem Eliminierungs-Additions-Mechanismus, das heißt, 2,3-Dehydrobenzol-sulfonat addiert zu nicht weniger als 32% in 3-Stellung.

Es fällt beim Vergleich des dritten mit dem vierten Versuch der Tabelle 21 auf, daß der Brenzcatechingehalt stärker wächst als der Zunahme der Ausbeute entspricht. Das mag daran liegen, daß hier die Ausbeuteangaben nicht die gleiche Zuverlässigkeit besitzen, wie die Isomerenverhältnisse (vergl. Tab.1 ,2).

b. m-Chlor-benzolsulfonat

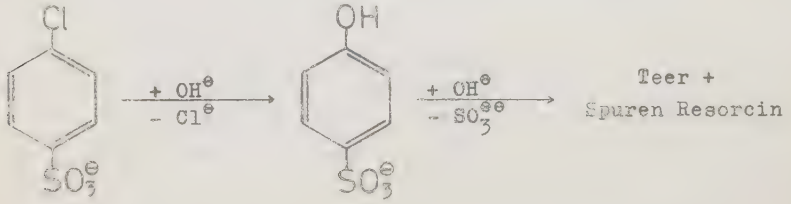
m-Chlor-benzolsulfonat ergab bei der Behandlung mit NaOH (318°,1 Stde.) 28% d.Th. Resorcin, sowie Brenzcatechin in Spuren. Daneben wurden Schmieren in erheblicher Menge gebildet, die möglicherweise aus p-Phenolsulfonat entstanden. Eindeutige mechanistische Aussagen lassen sich aus dem Auftreten von Teer naturgemäß nicht gewinnen. Doch ist sicher, daß für das Resorcin m-Phenolsulfonat Zwischenstufe ist. Die Brenzcatechin-Spuren deuten auf eine geringe

Arin-Beteiligung hin. Halogenphenolate treten als Zwischenprodukte allenfalls in untergeordnetem Masse auf.



c. p-Chlor-benzolsulfonat

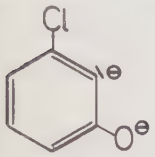
p-Chlor-benzolsulfonat liefert bei der Behandlung mit geschmolzenem Alkalihydroxyd grosse Mengen an Schmieren neben Spuren an Resorcin. H.E.Fierz-David und G.Stamm finden daneben noch beträchtliche Mengen Phenol (36). Dieses Verhalten erinnert an die Schmelze des p-Benzoldisulfonats und des p-Phenolsulfonats. So ist wohl auch hier p-Phenolsulfonat Zwischenstufe, dessen Bildungsmechanismus aus dem Experiment nicht erschlossen werden kann. Ein primärer Austausch der Sulfonylgruppe könnte für die Resorcinspuren verantwortlich sein; wenn überhaupt, ist diese Reaktion jedenfalls nur in untergeordnetem Masse beteiligt.



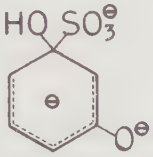
7. Die Reaktivitätsunterschiede bei den Arylsulfonaten und Halogeniden

Während die Halogenphenolate ausschliesslich den Weg über ein Arin einschlagen, neigen die Arylsulfonate offensichtlich mehr zum additiven Mechanismus. Bei den Chlor-benzolsulfonaten findet primär praktisch nur Halogenaustausch statt, der beim o-Chlor-benzolsulfonat mindestens zu 32% nach dem Eliminierungs-Additions-Mechanismus erfolgt.

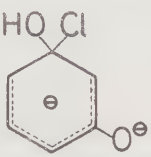
Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang, daß sich die Substitution des m-Chlorphenolats und des m-Phenolsulfonats (S.28) mit fast gleicher Geschwindigkeit, aber nach völlig verschiedenen Mechanismen, vollzieht. Der Energieaufwand zur Bildung der Zwischenstufen VIII und IX ist also fast gleich, während X und XI energetisch nicht mehr erreicht werden können.



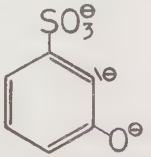
VIII



IX



X



XI

Die Stabilisierung von VIII durch die induktiven Effekte von Halogen und anionischer Sauerstoff-Funktion (S.20) lässt sich verstehen; ein Grund für einen grossen Energieunterschied zwischen IX und X ist dagegen nicht klar ersichtlich. Offensichtlich reichen unsere Kenntnisse von den Eigenschaften der Sulfonylgruppe und vom "Lösungsmittel" Alkalischmelze zu Aussagen über die spezifische Reaktivitätsfolge nicht aus. Daß XI mit drei lokalisierten Anionladungen an benachbarten Kernpositionen energetisch schwer erreichbar ist, sieht man leicht ein.

Zur Erklärung der geringen Neigung der Arylsulfonate zum Arin-Mechanismus gibt es zwei Alternativen. Die Hemmung dieses Reaktionsweges kann bei der vorgelagerten Metallierung oder im Eliminierungsakt liegen.

Es ist schwer verständlich, daß Halogen und $-SO_3^{\ominus}$-Gruppe sich bezüglich der acidifizierenden Wirksamkeit völlig konträr verhalten sollten. Nach R.L.Heppolette und J.Miller (42) erleichtern beide Gruppen die Substitution 4-substituierter o-Nitro-chlorbenzole durch Methanolat in Methanol in etwa gleichem Masse. Arylsulfone lassen sich in o-Stellung metallieren (43). Man sollte also erwarten, daß auch die $SO_3^{\ominus}$-Gruppe noch einen acidifizierenden Einfluß ausübt. Doch liesse sich die Reaktivitätsfolge des o-Phenolsulfonats in den Schmelzen verschiedener Alkalihydroxyde (S.23) durch eine geschwindigkeitsbestimmende o-Metallierung zwanglos erklären. Die Stabilität der Alkali-organischen Verbindungen, in der Reihenfolge $K < Na < Li$ steigend,

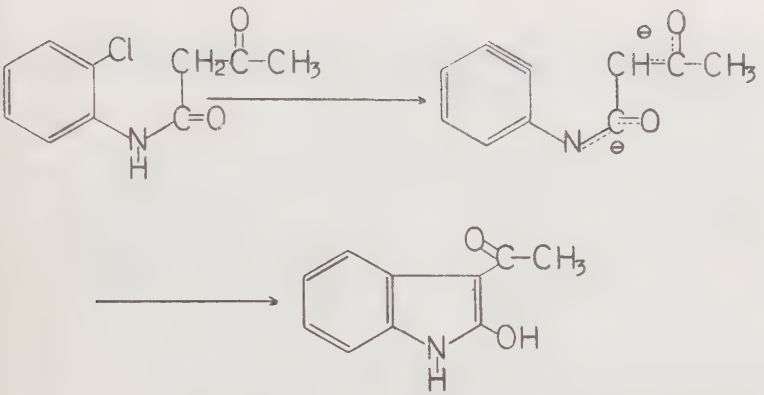
sollte zu parallel wachsendem Arin-Anteil führen. Doch muß sich diese Übertragung der "normalen" Stabilitätsfolge auf die Alkalischmelze der Kritik stellen, daß hier mit dem Metall auch das "Lösungsmittel" in entscheidender Weise verändert wird.

Die andere Alternative, daß nämlich die geringe Eliminierungsgeschwindigkeit für die Benachteiligung des Arin-Mechanismus bei den Sulfonaten verantwortlich ist, wird durch die hohe Stabilität der o-metallierten Arylsulfone im Verhältnis zu den o-Lithium-halogenbenzolen wahrscheinlich gemacht. Nach W.E.Truce und M.F.Amos (43) wird Diphenylsulfon bei 0° bis 20° durch Butyl-lithium in 3,5 Stdn. in 80-prozentiger Ausbeute metalliert. Abspaltung von Benzolsulfinat findet also, wenn überhaupt, nur sehr langsam statt. Dagegen eliminiert o-Lithium-fluorbenzol, als trägste Verbindung dieser Reihe, schon bei 0° äußerst rasch Lithiumfluorid (13). Eine einfache Erklärung der gefundenen Abhängigkeit des Verhältnisses von additivem und Arin-Mechanismus beim o-Phenolsulfonat von der Art des Alkalis bietet die Hypothese der geschwindigkeitsbestimmenden Eliminierung allerdings nicht.

Eine exakte Entscheidung zwischen den beiden Alternativen ist mit dem bisher vorliegenden Tatsachenmaterial nicht möglich. Die Annahme einer langsamen, geschwindigkeitsbestimmenden Eliminierung macht jedoch die Abneigung der Arylsulfonate gegenüber dem Arin-Mechanismus besser verständlich.

IV. Ringschlussreaktionen über Arine

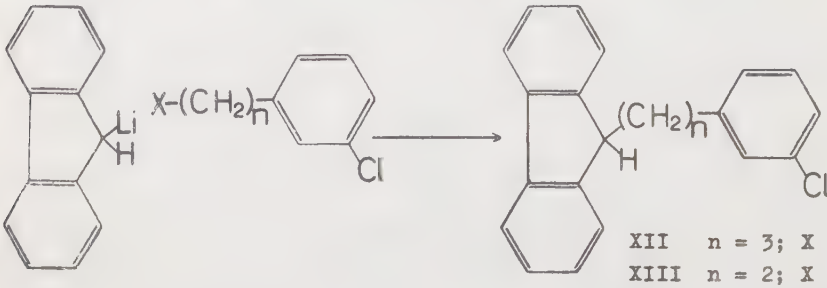
Die intramolekulare Basenaddition an Arine bietet einen theoretisch und präparativ interessanten, neuen Weg zur Synthese cyclischer Verbindungen. Seit 1957 wird in den Arbeitskreisen von R.Huisgen in München und J.F.Bunnett in den USA dieses Teilgebiet der Arin-Chemie intensiv bearbeitet; in mehreren Veröffentlichungen (44-49) wurde über die intramolekulare Knüpfung von C-N, C-O und C-S-Bindungen berichtet. Allein die Möglichkeit der Schliessung von Ringen über C-C-Bindungen war noch nicht genutzt. Erst 1961 beschrieben J.F.Bunnett und B.F. Hrutfiord (50) in der Cyclisierung von Acetylacet-(o-chlor)-anilid mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak zu 3-Acetyl-oxindol ein Beispiel. Die Reaktionsbedingungen lassen kaum einen Zweifel an einem Verlauf gemäß dem Schema des Eliminierungs-Additions-Mechanismus (50).



Wir wandten unsere Aufmerksamkeit der Schliessung carbocyclischer Ringe zu. Es ist unwahrscheinlich, daß Arine mit Kohlenwasserstoffen unter Trennung einer C-H-Bindung - analog der direkten Arylierung der Amine (10) - zu reagieren vermögen. Die Reaktionsbedingungen waren also so zu wählen, daß nach erfolgter Arinbildung sofort ein Carbanion zur intramolekularen Addition zur Verfügung steht. Das Reaktionszentrum musste also durch geeignete, acidifizierende Gruppen so aktiviert werden, daß im Säure-Basen-Gleichgewicht zwischen Kohlenwasserstoff und zugesetzter Hilfsbase der metallierte Kohlenwasserstoff bevorzugt ist. Andererseits sollte aber das Carbanion, trotz seiner Stabilisierung, erfolgreich mit der Hilfsbase um das Arin konkurrieren können, mit anderen Worten, nucleophile Reaktivität gegenüber Arinen entfalten.

Das Proton in Fluoren-9-Stellung schien uns diesen Forderungen am besten zu entsprechen. Wir wählten deshalb als Ausgangsverbindungen die 9-(m-Chlor-phenalkyl)-fluorene. Die m-Stellung des Halogens zum Alkylrest bietet den Vorteil, daß eine Schliessung von Ringen über die o-Positionen notwendig dem Eliminierungs-Additions-Mechanismus folgt. Aus sterischen Gründen vermag sich die Cyclisierung hier nur über die o-Positionen zu vollziehen. Mit den m-Halogenverbindungen als Ausgangsmaterial waren besonders gute Ausbeuten zu erwarten. Wie R.Huisgen und Mitarbeiter (45,46,48) fanden, vermag die "molekel-eigene" Basenfunktion hier wirkungsvoll Hilfestellung bei der Arinbildung zu leisten.

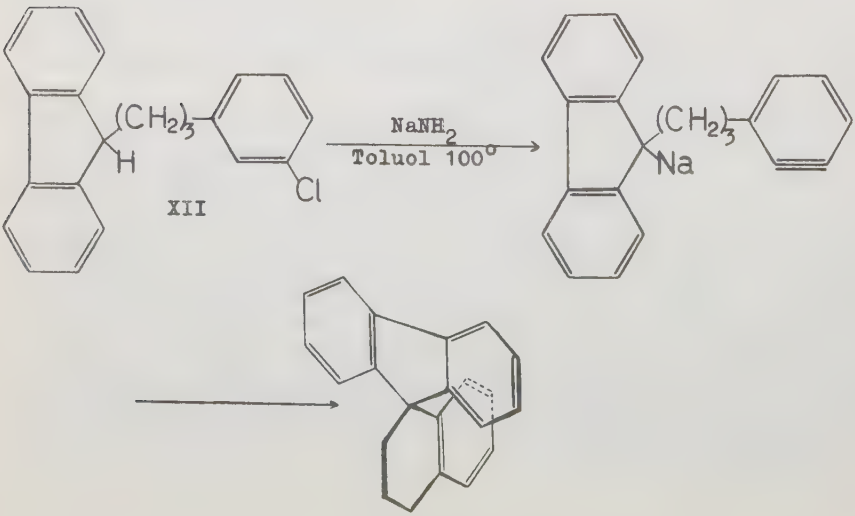
Die Umsetzung von ω-(m-Chlor-phenyl)-alkyl halogeniden mit Fluorenyl-Lithium in siedendem Äther lieferte die benötigten 9-[ω-(m-Chlor-phenyl)-alkyl]-fluorene.



XII n = 3; X = Br
XIII n = 2; X = Br
XIV n = 1; X = Cl

1. Cyclisierung des 9-[γ-(m-Chlor-phenyl)-propyl]-fluorens

Die Behandlung von 9-[γ-(m-Chlor-phenyl)-propyl]-fluoren mit Natriumamid in Toluol bei 100° ergab in 20-proz. Reinausbeute einen farblosen Kohlenwasserstoff $C_{22}H_{18}$, in welchem ich das Spiran XV vermute.



XII

XV

Zur strukturellen Sicherung wurde das Kernresonanz-Spektrum (Nr.III, S.37) in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung mit dem Varian-A-61-Gerät aufgenommen. Es findet sich ein Multiplett bei 2,33 τ bis 4,05 τ, das von den aromatischen Protonen herrührt, sowie zwei weitere bei 7,15 τ und 8,08 τ, den aliphatischen Protonen entsprechend. Gemäß der Summenformel zeigen die Intensitäten das Verhältnis 12 : 2 : 4. Vergleicht man das Spektrum von XV (S.37) mit den Spektren des 9-(m-Chlor-benzyl)-fluorens und des Tetralins (S.36), so findet man:

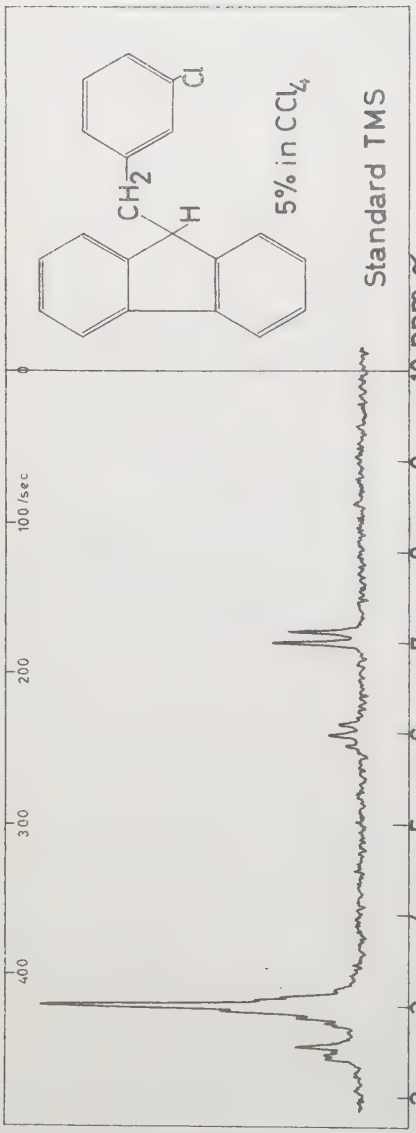
a. Das Signal des Protons in Fluoren-9-Stellung bei 6 τ ist in XV verschwunden.
b. Das Multiplett bei 7,15 τ geht auf eine Benzyl-CH_2-Gruppe, also die Protonen der aliphatischen α-Position zurück.
c. Das Multiplett bei 8,08 τ rührt von der Gruppierung -CH_2-CH_2- mit beiderseitigem aliphatischen Rest her.

Diese Strukturelemente finden sich nur in dem erwarteten Ringschlußprodukt 1,1-spiro-Biphenylen-1,2,3,4-tetrahydronaphtalin.

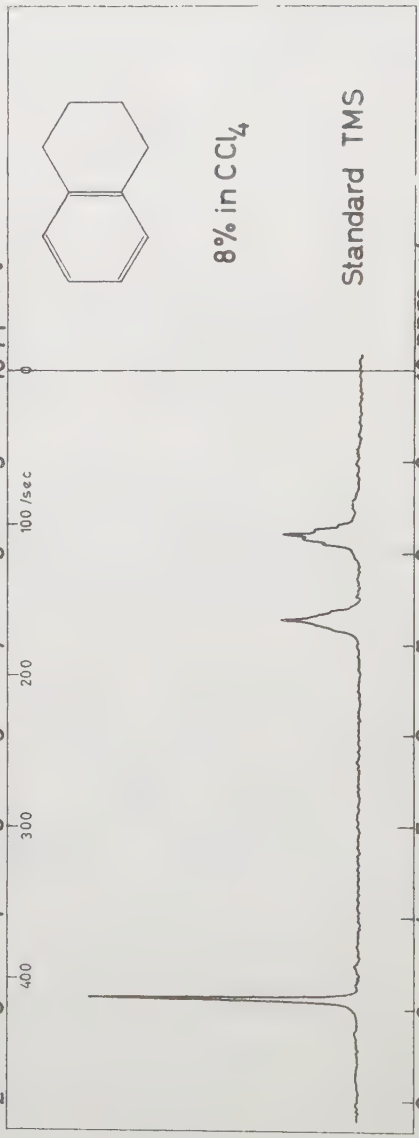
2. Cyclisierung des 9-[ß-(m-Chlor-phenyl)-äthyl]-fluorens

Behandelt man 9-(m-Chlor-phenäthyl)-fluoren (XIII) mit drei Äquivalenten Lithium-diäthylamid 24 Stdn. lang in siedendem Äther, so erhält man bei der Aufarbeitung noch 65% des Ausgangsmaterials unverändert zurück. Der Rest ist nicht destillierbarer Rückstand, also hochmolekulares Produkt. Vielleicht enthält das wiedergewonnene XIII geringe Mengen an Cyclisierungsprodukt. Die ölige Beschaffenheit von XIII und die Ähnlichkeit der Siedepunkte von XIII und dem ringgeschlossenen Produkt erschweren eine Trennung außerordentlich.

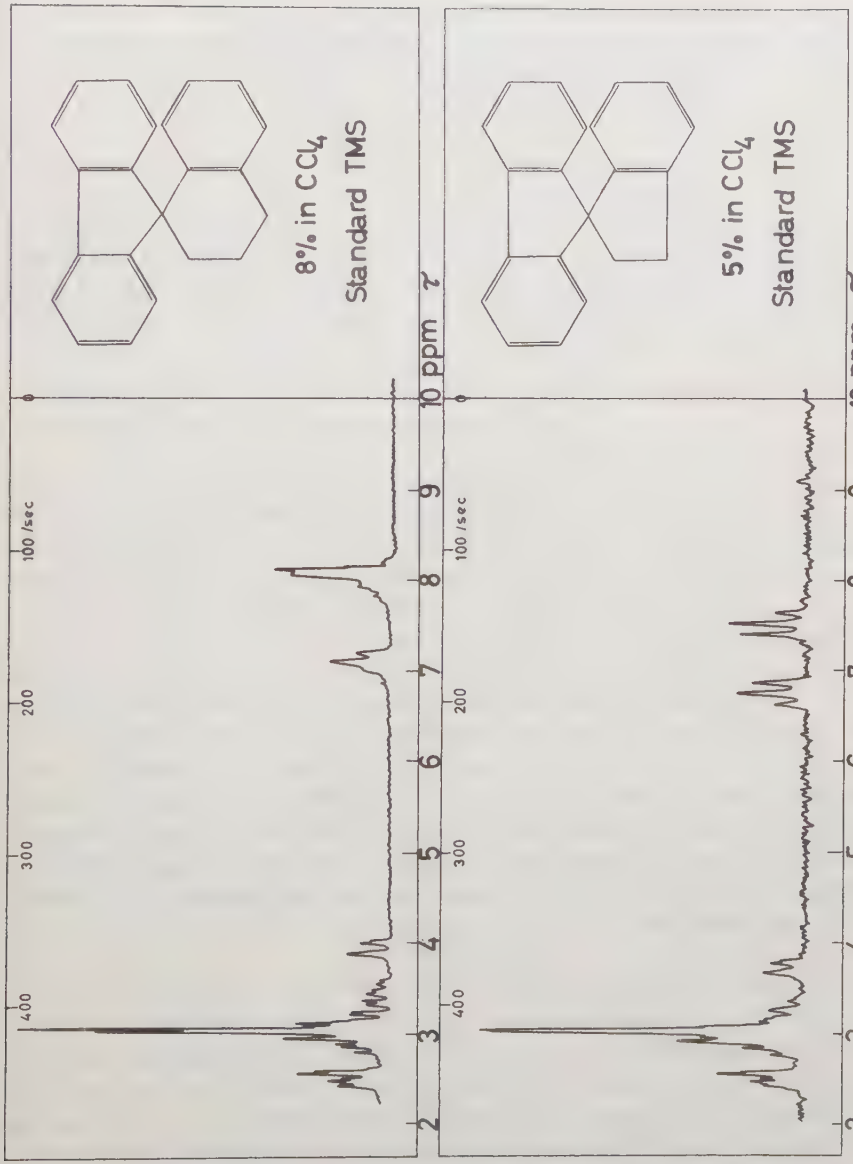
Geeigneter als Lithium-diäthylamid in siedendem Äther ist als Kondensationsmittel Natriumamid in Toluol bei 100°. Die tieforangerote Farbe des Anions von XIII geht im Laufe von 4 Stdn. zurück und macht einer braunen Lösungsfarbe Platz. Die Aufarbeitung liefert 45% eines Kohlenwasserstoffs der Summenformel $C_{21}H_{16}$. Das Kernresonanz-Spektrum (S.37) in Tetrachlorkohlenstoff zeigt das Multiplett der aromatischen Protonen bei 2,36 τ bis 3,80 τ sowie ein Sextett im aliphatischen Bereich, das aus zwei deutlich geschiedenen Tripletts besteht. Das Protonenverhältnis beträgt 12 : 2 : 2. Die Symmetrie der aliphatischen Protonensignale im Verein mit ihrer Aufspaltung fordert eine Protonen-Anordnung A_2X_2, die auch den Intensitäten entspricht. Die Bande bei 6,75 τ erweist sich als das Signal einer Benzyl-CH_2-Gruppe, wie sich aus dem Vergleich mit den Spektren der S.36 ergibt. Das



nmr-Spektrum Nr. I



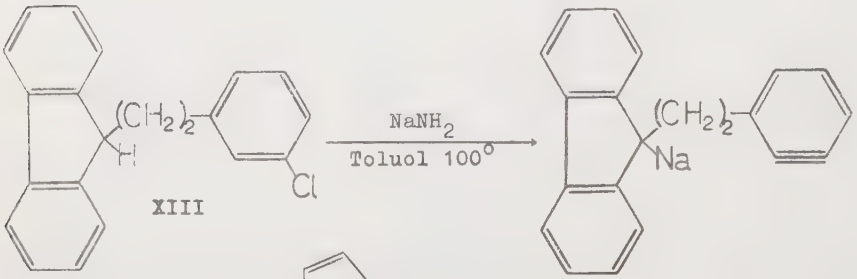
nmr-Spektrum Nr. II



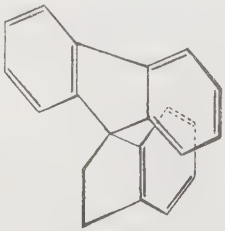
nmr-Spektrum Nr. III

nmr-Spektrum Nr. IV

Signal bei 7,50τ gehört zu der Gruppierung $-CH_2-$, flankiert von zwei aliphatischen Resten. Summenformel und Spektrum zeigen eindeutig, daß das 1,1-spiro-Biphenylen-indan (XVI) vorliegt.



XIII



XVI

Die Ausbeute bei der Schliessung des 5-gliedrigen Rings in XVI hat sich, verglichen mit derjenigen der 6-Ringverbindung XV (S.34) mehr als verdoppelt. Wie R.Huisgen und H.König (45) fanden, zeigen die Ausbeuten bei der Cyclisierung der N-Methyl-(m-chlor-phenalkyl)-amine mit Phenyl-lithium bzw. Lithium-diäthylamid die gleiche Abhängigkeit von der Ringgrösse. Maßgebend für diese Reaktivitätsunterschiede sind wohl Entropie-Gründe. Bei der Schliessung des 6-Rings wird einer weiteren C-C-Einfachbindung die Rotationsfreiheit entzogen.

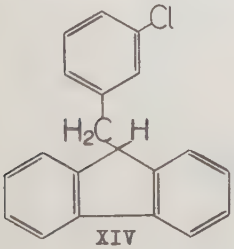
Die Reaktion von Lithium-diäthylamid mit N-Methyl-(m-chlor-phenyl-äthyl)-amin vollzieht sich aus einem 1:1-Komplex von Lithium-diäthylamid und Lithium-N-methyl-(m-chlor-phenäthyl)-amid intramolekular (46). Die Befähigung der metallorganischen Verbindungen zur Arin-Freisetzung ist geringer als die der Alkaliamide (9,11). Die geringe Bereitschaft des Carbanions (Anionladung in 9-Stellung des Fluorens) zur intramolekularen Hilfestellung bei der Arinbildung führt wohl zu der relativ hohen Beständigkeit von XIII gegenüber Lithium-diäthylamid.

3. Cyclisierung des 9-(m-Chlor-benzyl)-fluorens

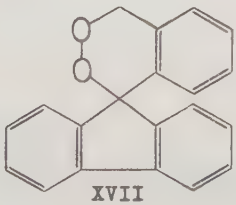
Mit Natriumamid in Toluol bei 100° liessen sich aus 9-(m-Chlor-benzyl)-fluoren (XIV) keine definierten Produkte erhalten; vielmehr entstanden nur nicht-destillierbare, hochmolekulare Substanzen. Die Behandlung von XIV mit Natriumamid in siedendem, flüssigem Ammoniak unter Stickstoff führte zum gleichen Ergebnis.

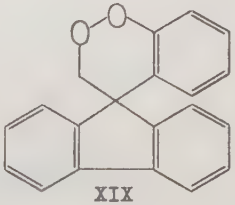
Dagegen konnte ohne Ausschluß des Luftsauerstoffs unter sonst gleichen Bedingungen eine Verbindung XVII in nur 2-prozentiger Ausbeute gefasst werden, der nach Analyse und Molgewichtsbestimmung die Summenformel $C_{20}H_{14}O_2$ zukommt. Daneben entstand etwas Fluorenon sowie eine weitere Verbindung XVIII noch unbekannter Struktur. XVIII enthält Chlor und laut IR-Spektrum eine Hydroxylgruppe. Sie färbt sich in wenigen Stunden gelb und wird beim Versuch der Vakuum-Destillation unter Bildung von Fluorenon zersetzt.

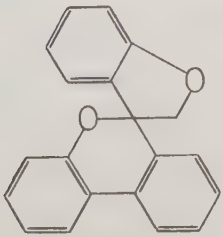
XVII ist beständig gegen verdünnte Schwefelsäure; es bildet sich kein Fluorenon. Das Kernresonanz-Spektrum (S.40) zeigt neben dem Multiplett der aromatischen Protonen bei 2,65τ bis 3,94τ ein Singulett im aliphatischen Bereich. Mit 5,95τ und der Protonenzahl zwei entspricht das Singulett der $-CH_2-O-$Gruppierung. Die Lage der Bande spricht mehr für einen aromatischen als für einen aliphatischen Rest am Kohlenstoffatom; doch kann zwischen diesen Alternativen nicht mit Sicherheit unterschieden werden. Neben XVII sind für die Verbindung $C_{20}H_{14}O_2$ die Konstitutionsformeln XIX-XXI zu diskutieren.

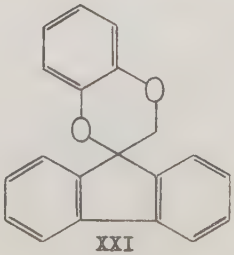


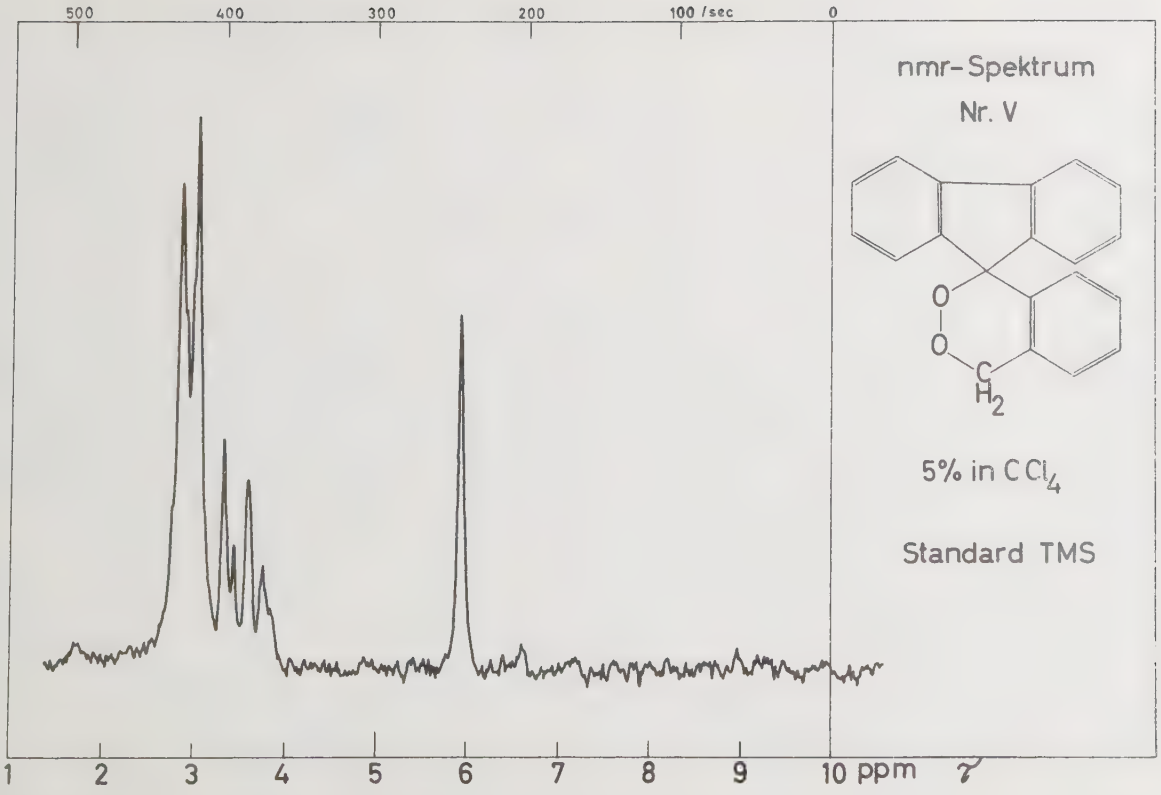
XIV


XVII


XIX


XX

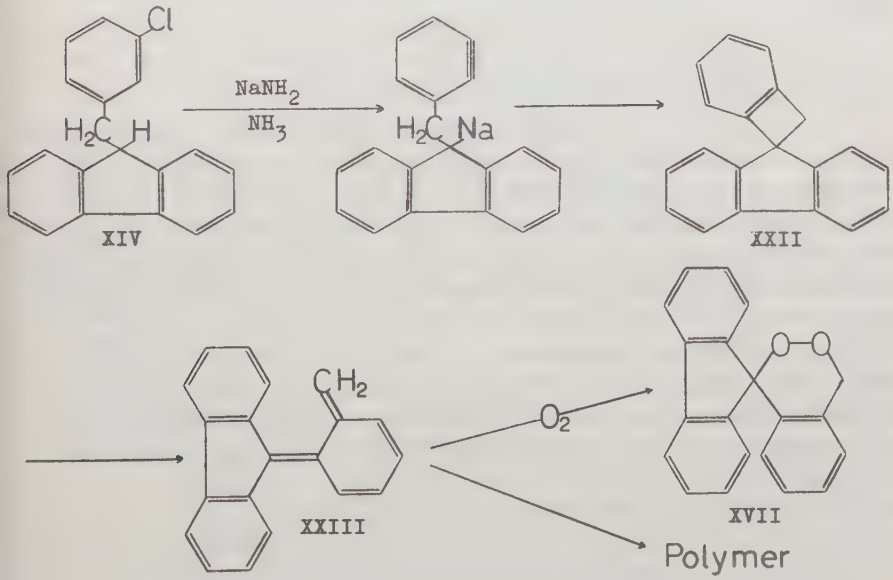

XXI


500
400
300
200
100 /sec
0
nmr-Spektrum
Nr. V
O
O
C
H2
5% in CCl4
Standard TMS
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10 ppm
τ

Es ist unwahrscheinlich, daß aus XIV unter der Einwirkung von Natriumamid und Sauerstoff XIX, XX oder XXI entsteht. Verbindung XVII entspricht auch am besten dem Kernresonanz-Spektrum (S.40).

Man kann sich das Peroxyd XVII aus dem primär erwarteten Cyclisierungsprodukt XXII entstanden denken. Benzocyclobuten-Derivate vermögen schon bei mäßig erhöhter Temperatur unter Ringöffnung in die extrem Sauerstoff-empfindlichen o-Chinodimethane überzugehen. Nach M.P.Cava und M.J.Mitchell (51) erfolgt diese Reaktion beim Dijodbenzocyclobuten bei 190°. Eine endständige spiro-Biphenylen-Gruppe sollte aber den o-Xylylen-Abkömmling viel besser stabilisieren als zwei Jodatome. Es ist also nicht ganz unwahrscheinlich, daß XXII durch spontane Ringöffnung in das o-Chinodimethan XXIII übergeht. XXIII besitzt sicher eine grosse Neigung zur Sauerstoff-Addition und zur Polymerisation. Selbst Tetraphenyl-o-xylylen ist noch nicht isolierbar und fällt Ausweichreaktionen zum Opfer (52).

Die Schliessung eines viergliedrigen carbocyclischen Ringes über das Arin ist als Primärreaktion somit recht plausibel. XXIII geht dann Polymerisationsreaktionen ein, sofern es nicht durch Luftsauerstoff abgefangen wird.



B. Experimenteller Teil

I. Alkalischmelze bifunktioneller Aromaten

1. Darstellung und Reinigung der Ausgangssubstanzen

a. Halogenphenolate

o-, m- und p-Chlor- sowie o-Bromphenol sind käufliche Produkte. Sie wurden durch mehrfache fraktionierte Destillation gereinigt. Die Reinheitskontrolle erfolgte, wie auch in den folgenden Fällen, mittels IR-Spektrum, Schmelzpunkt und Siedepunkt.

Die Ätherspaltung von m- und p-Fluoranisol mit Aluminiumchlorid nach G.Schiemann (53) lieferte die entsprechenden Fluorphenole.

Für die Darstellung von p-Brom- sowie o- und p-Jodphenol fanden die Methoden aus Org.Syntheses (54-56) Verwendung. Die Phenolverkochung von m-Brom-benzoldiazonium-sulfat ergab m-Bromphenol (57).

Zur Bereitung der Alkaliphenolate wurden äquivalente Mengen Phenol und Alkalihydroxyd in wenig Wasser miteinander umgesetzt und über Phosphorpentoxyd im stickstoff-gefüllten Exsiccator scharf getrocknet.

b. Phenolsulfonate und Benzol-disulfonate

o-, m- und p-Phenolsulfonat sowie m-Benzol-disulfonat lagen als technisch reine Natriumsalze vor. Ihre Reinigung erfolgte durch Umlösen aus Alkohol-Wasser. Die Reinigungsoperationen wurden durch Vergleich der IR-Spektren mit denen authentischer Präparate verfolgt. Durch Ionenaustausch an Lewatit S100 (Farbenfabriken Bayer), mit Kalium-ionen beladen, wurden aus den Natrium- die Kaliumsalze hergestellt.

p-Benzol-disulfonsäure wurde nach H.E.Fierz-David und G.Stamm (21) durch Desaminierung der Anilin-disulfonsäure-(2,5) bereitet. Barium-o-benzol-disulfonat erhält man nach der Methode von A.Holleman (58). Doppelte Umsetzung mit Alkalisulfaten lieferte die entsprechenden Alkalisalze.

c. Chlor-benzolsulfonate

Die drei isomeren Natrium-chlor-benzolsulfonate lagen als technische Produkte vor. Sie wurden durch Umlösen aus Wasser-Alkohol gereinigt.

d. Dihydroxybenzole

Resorcin und Hydrochinon liessen sich durch Umkristallisieren aus Wasser unter Zusatz von Aktivkohle und anschliessende Sublimation trefflich reinigen. Brenzcatechin wurde aus Benzol umkristallisiert. Zur Reinheitskontrolle dienten die IR-Spektren und die Schmelzpunkte.

2. Die Schmelzapparatur

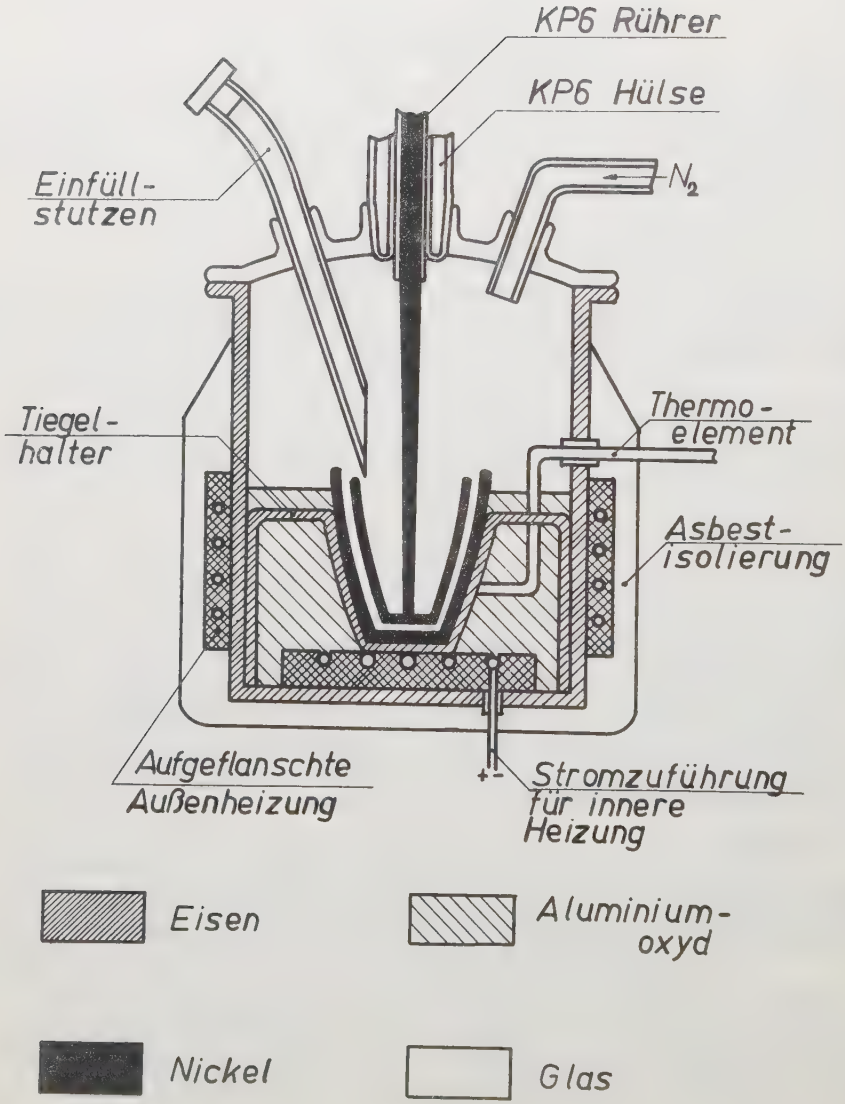
Aggressivität und Oxydierbarkeit der Alkalihydroxyd-Schmelzen, die Forderung nach Rührung, genauer Temperaturmessung und Abwesenheit von Wasser stellten besondere Anforderungen an die Schmelzapparatur.

Nach einem Vorschlag von Prof. Dr. H.Lux, dem ich an dieser Stelle danke, wurde als Tiegel- und Rührer-Material Nickel gewählt, das unter Sauerstoffausschluß genügende Beständigkeit besitzt (59).

Der in einem kleinen Dreifuß hängende Tiegel von 40 ccm Fassungsvermögen wird in einen Eisentopf von 14,5 cm Höhe und 12,0 cm Durchmesser eingesetzt. Der plangeschliffene obere Rand des Stahlgefäßes trägt einen vierfach tubulierten Planschliffdeckel aus Duranglas, der das Gefäß luftdicht abschließt und eine dauernde Beobachtung der Schmelze zulässt (Abb.S.44). Durch den zentralen Tubus wird der in einem KPG-Kern aus Duranglas mit Glycerin-Bleiglätte eingekittete Rührer eingeführt und mittels einer gläsernen KPG-Hülse geführt. Zwei weitere Schlifftubuli im Deckel nehmen die Zu- und Ableitungen des Reinstickstoffs auf. Der letzte Schliff kann mit einer gläsernen Schüttrinne versehen werden, die ein Zugeben der Reagenzien im Stickstoffstrom erlaubt.

Die regelbare Innen- und Außenheizung von 500 bzw. 250 W Leistung gewährleistet eine gleichmäßige Erhitzung. Als Wärmeüberträger hat sich hochgeglühtes Aluminiumoxyd-Pulver bewährt.

Die Temperaturmessung erfolgt mittels eines seitlich durch die Wandung des Eisengefäßes geführten Thermoelements direkt an der Tiegelwand. Für die elektrischen Durchführungen wurden Isolierröhrchen aus Porzellan mit Bleiglätte in die Bohrungen eingeschmolzen und die Leitungen auf die gleiche Weise darin luftdicht befestigt.


KP6 Rührer
KP6 Hülse
Einfüll-
stutzen
N_2
Tiegel-
halter
Thermo-
element
Asbest-
isolierung
Aufgeflanschte
Außenheizung
+ -
Stromzuführung
für innere
Heizung
Eisen
Aluminium-
oxyd
Nickel
Glas

Das ganze Gefäß ist mit einem dicken Mantel aus Asbest isoliert und hängt - gehalten von einem eisernen Ring, der auch den Flansch zur Befestigung des Deckels trägt - in einem Strahlungsschutz aus dem gleichen Material.
Der Reinstickstoff passiert eine mit konz. Schwefelsäure gefüllte Waschflasche mit Rücksteigsicherung und tritt dann in die Apparatur ein. Eine gleichartige Waschflasche am Stickstoffaustritt gestattet die Dichtigkeitskontrolle der Schmelzapparatur.

Als Dichtungs- und Schmiermittel fanden wegen der hohen Temperatur Silicone Verwendung.

3. Ausführung und Aufarbeitung der Alkalischmelzen und die Analyse der Produkte

a. Ausführung

Die Alkalihydroxyd-Schmelze erfolgte nach einem Standardverfahren, wobei stets das dem Alkalihydroxyd entsprechende Alkalisalz der Ausgangsverbindung eingesetzt wurde.

Das Alkalihydroxyd (in rotulis, p.a., E.Merck) wurde mittels der Schüttrinne in die gut mit Stickstoff gespülte Apparatur eingetragen und dann mit dem Aufheizen begonnen. Sobald der Tiegelinhalt schmolz, wurde der Rührer in Tätigkeit gesetzt. Meist destillierte dann ein wenig Wasser ab. Das Alkalihydroxyd erstarrte wieder um kurz darauf, nun wasserfrei, nochmals zu schmelzen. Nach einer halben Stde. war Temperaturkonstanz erreicht..Die Ausgangsverbindung wurde nun unter gutem Rühren rasch durch die Schüttrinne in die Schmelze eingetragen. Das Reaktionswasser destillierte im Stickstoffstrom ab.

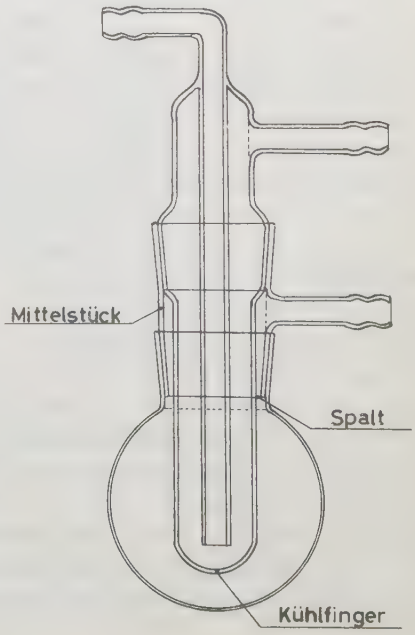
Zur Beendigung der Reaktion schaltete man die Heizung aus, zog den Rührer aus der Schmelze und liess im langsamen Stickstoffstrom erkalten.
Für die Behandlung der Dihydroxybenzole mit Alkalihydroxyd bediente ich mich folgender Variante. Nach dem Einbringen des Alkalis wurde schon vor Beginn des Anheizens auch das Dihydroxybenzol zugefügt und mit einigen ccm Wasser in Lösung gebracht. Der weitere Verlauf entspricht der obigen Beschreibung. Auf diese Weise umging man die schwierige Reindarstellung der Alkalisalze von Diphenolen, ohne Verluste an Substanz durch Sublimation befürchten zu müssen.

Die Schmelzen des p-Phenolsulfonats, p-Benzol-disulfonats und p-Chlor-benzolsulfonats zeigten eine tiefbraune Farbe; m-Chlor-

benzolsulfonat gab eine gelobraune Schmelze, o-Chlorbenzolsulfonat eine hellgelbe. Alle anderen waren farblos.

b. Aufarbeitung

Der Schmelzkuchen wurde durch Klopfen gelockert, aus dem Tiegel gehoben und einem Gemisch von 40 ccm konz. Salzsäure und 100 g Eis, das sich in einem Weithals-Erlenmeyerkolben befindet, zugefügt. Man verschloss den Kolben mit einem Uhrglas und tauchte ihn bis zum Rand in ein Eisbad. Schmelzrückstände an Tiegel und Rührer wurden nun rasch - um Oxydation zu vermeiden - in sauerstoffreiem Wasser gelöst und in den Erlenmeyerkolben gespült. Im allgemeinen ging der Schmelzkuchen langsam und ohne starke Erwärmung in Lösung. Nur bei den Schmelzen mit Kaliumhydroxyd erfolgte in etwa 20% der Fälle eine zu rasche Auflösung und das Gemisch erhitzte sich bis nahe zum Sieden. Das Eisbad und der Verschluß des Gefäßes vermieden hier Verluste durch "Wasserdampfdestillation" vor allem des leicht flüchtigen Brenzcatechins. Das saure Milieu schützt die Diphenole vor Oxydation. Die noch immer stark saure Lösung wurde nun 5 Stdn. in einem mit einem Weithals-Schliffkolben von 50 ccm Fassungsvermögen als Vorlage versehenen Flüssigkeitsextraktor mit Äther ausgezogen. Ein am Rücklaufrohr des Extraktors befindlicher Hahn erlaubte das Abdestillieren des Äthers direkt aus der Apparatur. Der Schliffkolben mit dem eingeengten Extrakt wurde nun vom Extraktor entfernt, mit dem nebenstehend abgebildeten Sublimationsapparat verbunden und zur Entfernung der letzten Spuren Äther vorsichtig evakuiert. Nun erwärmte man den Kolben bei 0,5 - 1 Torr auf 100°. Nachdem die Hauptmenge der Diphenole sich am Kühlfinger niedergeschlagen hatte, steigerte man die Temperatur eine Stde. auf 170°, um auch die letzten Produktmengen aus dem Rückstand zu entfernen. Dann wurde der Kühlfinger



samt Mittelstück vorsichtig aus dem Kolben gehoben, das Sublimat mechanisch vom Kühlfinger entfernt und nochmals der Sublimation unterworfen. Nach der zweiten Sublimation wog man das nun farblose Diphenol-Gemisch aus und bestimmte die Roh-Ausbeute. Aus der Analyse des Gemisches wurde die Reinausbeute berechnet, die meist über 95% der Roh-Ausbeute betrug. Im theoretischen Teil wurden nur Reinausbeuten angegeben.

Schon bei der ersten Sublimation blieb als Rückstand meist nur ein dünner, brauner Film von Verunreinigungen zurück; bei der Schmelze des o-Chlor-benzolsulfonats war dessen Menge ein wenig erhöht. p-Phenolsulfonat, p-Benzol-disulfonat und die anderen Chlor-benzolsulfonate lieferten dagegen beträchtliche Mengen an teerigem Rückstand.

Der verwendete Sublimationsapparat (Abb.S.46) zeichnet sich dadurch aus, daß zwischen Mittelstück und Kühlfinger nur ein schmaler Spalt von 0,5 mm Breite offenbleibt, der das Sublimat zuverlässig im Kolben zurückhält; es bildet sich kein Niederschlag im oberen Teil der Apparatur.

c. Analyse der Dihydroxybenzole

Brenzcatechin wurde bereits von P.Degener (37) mit Bleiacetat in "ziemlich verdünnter Lösung" gefällt und gravimetrisch bestimmt. Wir arbeiteten diese Methode zu folgendem Standardverfahren aus:
Die Einwage, entsprechend etwa 30 - 40 mg Brenzcatechin, wurde in 200 ccm kohlensäurefreiem Wasser gelöst und unter Rühren mit 20 ccm einer wäßrigen Lösung versetzt, die im Liter 30 g Blei-(II)-acetat und 400 g Natriumacetat enthält. Man liess 2 Min. stehen, sammelte den Niederschlag in einem Filtertiegel der Porengrösse A2 und wusch mit 150 ccm konlensäurefreiem Wasser. Nach 2-stündigem Trocknen bei 100° wurde ausgewogen.

34,6 mg Brenzcatechin; Bleisalz Ber. 99,08 mg, Gef. 100,0 mg;
39,1 mg Brenzcatechin; Bleisalz Ber. 111,96 mg Gef. 112,6 mg.

Resorcin und Hydrochinon stören bei der Bestimmung nicht:

37,7 mg Brenzcatechin + 499 mg Resorcin + 352 mg Hydrochinon;
Bleisalz Ber. 107,95 mg, Gef. 108,7.

Die Brenzcatechinwerte werden im Durchschnitt 0,7% zu hoch gefunden. Diese Abweichung wurde aber nicht einzeln korrigiert; vielmehr bestimmte ich gesondert die gesamte Veränderung des Verhältnisses von

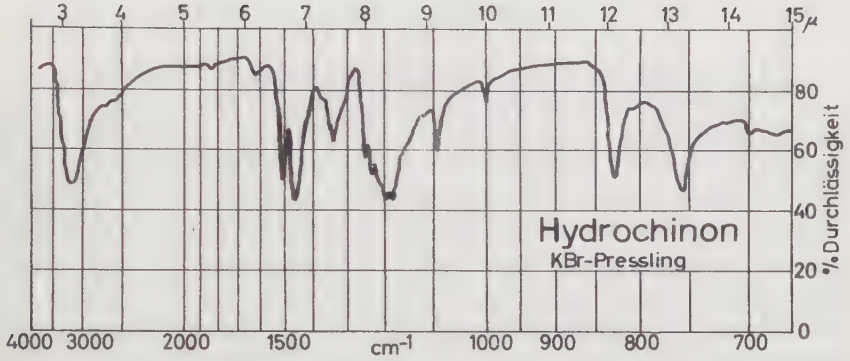
Resorcin zu Brenzcatechin durch Schmelze, Aufarbeitung und Analyse.

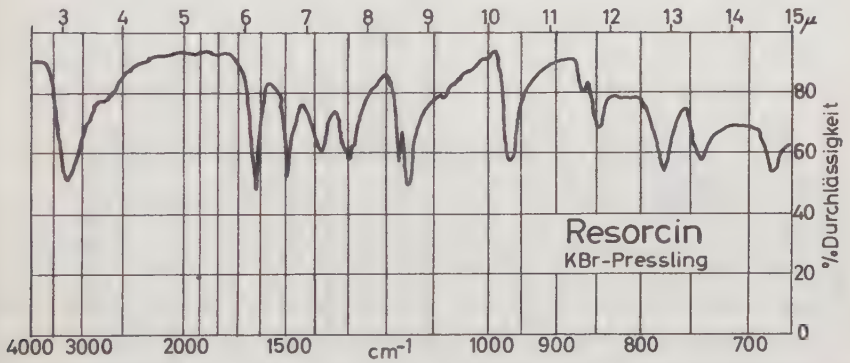
Die Bestimmung von Resorcin und Hydrochinon erfolgte IR-spektroskopisch. Es wurde in 0,5- bis 2-prozentiger Cyclohexanon-Lösung mit einer Fixküvette von 0,2 mm Plattenabstand gearbeitet. Kompensation und Streulichtabgleich erfolgte durch eine mit Lösungsmittel gefüllte Küvette im Vergleichsstrahlengang. Als spezifische Messbande diente beim Resorcin die Bande bei 10,35μ und beim Hydrochinon diejenige bei 12,05μ (Abb.S.49). Für jede einzelne Bestimmung wurde eine eigene Eichkurve mittels künstlich hergestellter Eichgemische gemessen, die so gewählt wurden, daß die Kurve maximal einen Bereich von 90 - 110% der zu bestimmenden Diphenolmenge umfasste. Bei allen Produktgemischen, die Brenzcatechin enthielten, fügte ich den Eichgemischen die berechnete, dem gravimetrisch bestimmten Gehalt entsprechende Menge an Brenzcatechin zu. Die Eichkurven waren unter diesen Bedingungen linear.

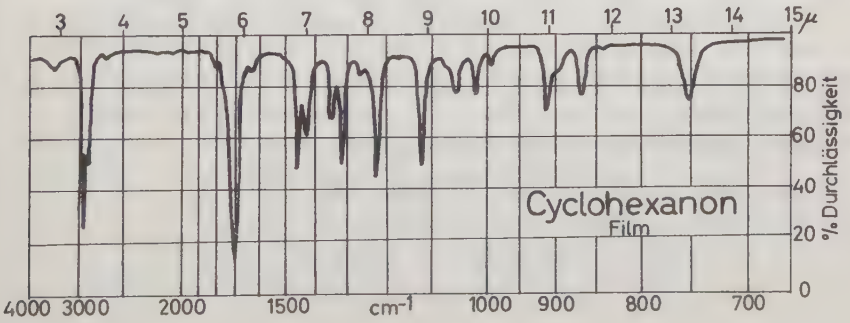
Die Kombination von IR-Analyse und Gravimetrie ermöglichte die absolute Gehaltsbestimmung eines jeden Dihydroxybenzols; keines der Diphenole brauchte als Differenz von 100% berechnet zu werden. Die Summe der prozentualen Gehalte der drei isomeren Dihydroxybenzole - der Gesamt-Diphenolgehalt - war meist grösser als 95% und diente zur Berechnung der Reinausbeute (S.47).

Zur Prüfung der Genauigkeit des standardisierten Aufarbeitungs- und Analysenverfahrens wurden Eichgemische nach dieser Methode mit geschmolzenen Alkalien behandelt, aufgearbeitet und analysiert, wobei sich ergab, daß nach einer kleinen Korrektur des Verhältnisses von Resorcin zu Hydrochinon der mittlere Fehler des Standardverfahrens $\pm$1% beträgt (S.11).
Um eine übersichlichere Darstellung der Isomerenverhältnisse zu gewinnen, wurden die Absolutgehalte an den verschiedenen Diphenolen in Prozente des Gesamt-Diphenolgehalts umgerechnet und als solche im theoretischen Teil angegeben. Das Verhältnis von Resorcin zu Hydrochinon wurde hier noch nicht korrigiert.

Der Arinmechanismus fordert bei Verwendung von Ausgangsmaterialien, die sich nur im austretenden Substituenten unterscheiden, eine exakte Proportionalität der Gehalte an jedem einzelnen Diphenol. Zur Prüfung dieser Bedingung wurden die Isomerenverhältnisse gemäß diesem Proportionalitäts-Ansatz nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate berechnet und ihre mittleren Fehler bestimmt.(60). Erst bei demjenigen


3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 µ
80
60
40
20
0
% Durchlässigkeit
Hydrochinon
KBr-Pressling
4000 3000 2000 1500 cm-1 1000 900 800 700

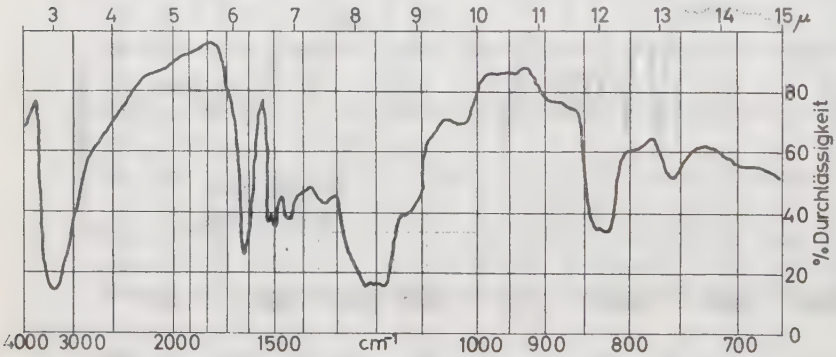

3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 µ
80
60
40
20
0
% Durchlässigkeit
Resorcin
KBr-Pressling
4000 3000 2000 1500 cm-1 1000 900 800 700


3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 µ
80
60
40
20
0
% Durchlässigkeit
Cyclohexanon
Film
4000 3000 2000 1500 cm-1 1000 900 800 700

Mittelwert, der dem Anlagerungsverhältnis an 3,4-Dehydrophenolat entspricht, wurde der durch das Standardverfahren bedingte Fehler korrigiert (S.15)

d. Die Produkte der Alkalischmelze des p-Phenolsulfonats

2,00 mg Mono-kalium-p-phenolsulfonat wurden 2 Stdn. mit geschmolzenem Kaliumhydroxyd nach dem Standardverfahren behandelt und der erkaltete Schmelzkuchen, wie unter (b) beschrieben, in Salzsäure gelöst. Es bildete sich ein teeriger Niederschlag, den man abfiltrierte. Aus dem Filtrat wurden 31 mg Phenolgemisch extrahiert, hauptsächlich Resorcin neben Phenol. Der Filterrückstand wurde gut mit destilliertem Wasser gewaschen, durch zweimaliges Lösen in Natronlauge und Fällen in verd. Salzsäure gereinigt und über Phosphorpentoxyd scharf getrocknet: 412 mg brauner "Teer", löslich in Methanol und wässrigen Alkalien, Erweichungspunkt ca. 70°. Das Produkt enthält noch Schwefel.



IR-Spektrum des "p-Phenolsulfonat-Teers", KBr-Pressling

Die Natriumhydroxyd-Schmelze des p-Phenolsulfonats lieferte die gleichen Produkte.

Der "Teer" zeigt folgende Zusammensetzung:

3.400 mg Subst., 1.500 mg H_2O, 8.580 mg CO_2;
4.325 mg Subst., 2.281 mg CO_2.

Gef. C 68.86 H 4.94 O 18.74

II. Ringschlüsse über Arine

1. Darstellung der Ausgangssubstanzen

a. Phenyl-lithium und Lithium-diäthylamid

Metallorganische Verbindungen zeichnen sich durch grosse Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff, Kohlendioxyd und Wasser aus. Alle Umsetzungen mit metallorganischen Substanzen wurden deshalb unter Reinststickstoff in einem mit KPG-Rührer, Rückflusskühler und Tropftrichter (mit Druckausgleich) versehenen Kolben durchgeführt. Das Schutzgas gelangte durch einen seitlichen Ansatz des Tropftrichters in die Apparatur und verliess sie durch den Kühler. Die Reinigung des verwendeten Stickstoffs erfolgte nach H.Lux (61); eine geeignete Apparatur findet sich bei H.König (62) beschrieben.

Für die Darstellung des Phenyl-lithium fand die Vorschrift von Jones und Gilman (63) Verwendung. Zur Gewinnung von Lithium-diäthylamid wurde trockenes Diäthylamin mit der berechneten Menge Phenyl-lithium in abs. Äther umgesetzt.

b. 9-(γ-(m-Chlor-phenyl)-propyl)-fluoren

Zur Lösung von 8,30 g (50 mMol) Fluoren in 200 ccm abs. Äther wurde eine ätherische Lösung von 50 mMol Phenyl-lithium unter Rühren zugefügt. Bei Rückflusstemp. tropfte man nun eine Lösung von 11,6 g (50 mMol) γ-(m-Chlor-phenyl)-propyl-bromid (47) in 100 ccm abs. Äther während 1,5 Stdn. zu. Nach halbstündigem Sieden liess man erkalten, hydrolysierte mit 100 ccm verd. Salzsäure, trennte die ätherische Phase ab und unterwarf nach dem Vertreiben des Äthers den Rückstand der Destillation. Bei 0,001 Torr und einer Badtemp. von 90 bis 155° ging ein kleiner Vorlauf über, im wesentlichen Fluoren. Zwischen 155° und 200° destillierte ein gelbes, zähes Öl, das beim Anreiben erstarrte. Nach zweimaligem Umlösen aus Petroläther (40-80°) erhält man 11,8 g = 74% d.Th. 9-(γ-(m-Chlor-phenyl)-propyl)-fluoren als farblose, grobe Kristalle vom Schmp. 57-58°.

3.713 mg Subst., 11.262 mg CO_2, 2.020 mg H_2O.

$C_{22}H_{19}Cl$ (318.9)	Ber.	C	82.86	H	6.00
	Gef.	C	82.77	H	6.09

c. 9-{ß-(m-Chlor-phenyl)-äthyl}-fluoren

In eine siedende Lösung von 10,9 g (50 mMol) ß-(m-Chlor-phenyl)-äthyl-bromid (64) in 200 ccm abs. Äther wurde eine Lösung von 50 mMol Fluorenyl-lithium, wie oben aus Fluoren und Phenyl-lithium bereitet, während zweier Stdn. zugetropft. Nach 30 Min. Sieden war die Farbe des Fluorenyl-lithium fast vollständig verschwunden. Man setzte 200 ccm verd. Salzsäure zu und arbeitete wie unter b) auf. Bei 11 Torr und einer Badtemp. von 160-200° destillierte eine kleine Menge Fluoren; bei 0,001 Torr und 155-190° ging ein gelbliches, zähes Öl über, das durch zweimalige Destillation weiter gereinigt wurde: 10,1 g = 67% d.Th. 9-{ß-(m-Chlor-phenyl)-äthyl}-fluoren, gelbliches zähes Öl, $Sdp._{0,001}$ 160-175° (Badtemp.). Die Substanz erstarrt bei ca. -10° zu einem Glas, liess sich aber nicht zur Kristallisation bringen.

d. 9-(m-Chlor-benzyl)-fluoren

In die siedende Mischung von 8,30 g (50 mMol) Fluoren in 200 ccm abs. Äther und 50 mMol Phenyl-lithium in 100 ccm abs. Äther wurden 8,05 g m-Chlor-benzylchlorid (45) in 100 ccm Äther während 30 Min. zugetropft. Nach 15 Min. Sieden gab man 100 ccm verd. Salzsäure zu, trennte die ätherische Schicht ab und vertrieb das Lösungsmittel. Der Rückstand kristallisierte beim Anreiben. Nach zweimaligem Umlösen aus Cyclohexan unter Zusatz von wenig Methanol erhielt man 9,30 g (66% d.Th.) 9-(m-Chlor-benzyl)-fluoren als feine, farblose Nädelchen vom Schmp. 121-121,5°.

3.318 mg Subst., 10.065 mg CO_2, 1.530 mg H_2O.

$C_{20}H_{15}Cl$ (290.8)	Ber.	C	82.60	H	5.20
	Gef.	C	82.78	H	5.16

2. Cyclisierungen

a. 9-{γ-(m-Chlor-phenyl)-propyl}-fluoren

3,00 g 9-{γ-(m-Chlor-phenyl)-propyl}-fluoren wurden in 40 ccm trockenem Toluol mit ca. 10 g 50-proz. Natriumamid 6 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Die Farbe des Gemisches änderte sich von tieforangerot über rotbraun in braun. Nach 14-stdg. Aufbewahren gab man die Suspension vorsichtig zu 100 ccm Alkohol. Anschliessend wurden 500 ccm Wasser zugegeben, mit Salzsäure mineralsauer gemacht und mit Methylenchlorid ausgezogen. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels hin-

terblieb ein zähes, dunkles Harz, das unter Normaldruck mit freier Flamme destilliert wurde, da es im Vakuum zur Bildung zäher Schäume neigte. Das übergegangene, gelbbraune Öl wurde mit Methanol übergossen 12 Stdn. aufbewahrt. Danach konnte es durch Reiben in eine halbfeste, kristalline Masse überführt werden. Nach mehrfachem Digerieren mit Methanol blieben fast farblose Kristalle zurück. Die vereinigten methanolischen Auszüge wurden eingedampft; mit dem Rückstand wiederholte man diese Operationen dreimal. Danach konnten keine kristallinen Fraktionen mehr gewonnen werden. Die vereinigten Kristallfraktionen ergaben nach zweifachem Umlösen aus Methanol-Cyclohexan 545 mg = 20% d.Th. 1,1-spiro-Biphenylen-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin, als farblose Blättchen vom Schmp. 111,5-112°.

2.914 mg Subst., 10.019 mg CO_2, 1.679 mg H_2O. (274)
$C_{22}H_{18}$ (282.4) Ber. C 93.57 H 6.43 (Osmometer)
Gef. C 93.83 H 6.45

b. 9-[ß-(m-Chlor-phenyl)-äthyl]-fluoren

Zur siedenden Mischung von 3,00 g 9-[ß-(m-Chlor-phenyl)-äthyl]-fluoren (XIII) in 250 ccm abs. Äther und einem Moläquivalent Phenyl-lithium in 50 ccm abs. Äther gab man während 5 Stdn. 2 Moläquivalente Lithiumdiäthylamid in 100 ccm Äther. Nach 24-stdg. Kochen unter Rückfluß wurden 65% des eingesetzten XIII unverändert zurückerhalten.

500 mg XIII wurden in 40 ccm abs. Toluol mit ca. 10 g 40-proz. Natriumamid versetzt und unter gelegentlichem Schütteln auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Nach 4 Stdn. war die orangerote Farbe des Anions von XIII verschwunden und die Lösung tiefbraun gefärbt. Am Boden des Kolbens lag ein brauner, krümeliger Niederschlag. Durch vorsichtiges Eingiessen der Suspension in 100 ccm Alkohol wurde das überschüssige Amid zerstört. Nach Versetzen mit 200 ccm Wasser und Ansäuern mit 200 ccm verd. Salzsäure ätherte man aus, vertrieb das Lösungsmittel und destillierte. Bei 0,001 Torr und einer Badtemp. von 150-175° ging ein gelbliches beim Abkühlen kristallin erstarrendes Produkt über. Bei 175-250° destillierten nur braune Schmieren, aus denen keine definierten Substanzen gewonnen werden konnten. Beim Umlösen der kristallinen Fraktion aus Petroläther erhielt man 198 mg = 45% d.Th. 1,1-spiro-Biphenylen-indan, als farblose Nadeln vom Schmp. 121-121,5°.

3.549 mg Subst., 12.270 mg CO_2, 1.916 mg H_2O.

$C_{21}H_{16}$	(268.3)	Ber.	C 93.99	H 6.01	(260)
		Gef.	C 94.34	H 6.04	(Osmometer)

c. 9-(m-Chlor-benzyl)-fluoren

3,00 g 9-(m-Chlor-benzyl)-fluoren wurden in 40 ccm abs. Toluol mit ca. 10 g 30-prozentigem Natriumamid 2,5 Stdn. auf dem Dampfbad erwärmt. Zur Zerstörung überschüssigen Amids wurde vorsichtig zu 100 ccm Methanol gegeben, mit Wasser verdünnt, mit verd. Salzsäure angesäuert und mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels hinterblieb ein tiefbrauner, schmieriger Rückstand, aus dem sich kein einheitliches Produkt gewinnen liess.

Die Suspension von 5,80 g (20 mMol) 9-(m-Chlor-benzyl)-fluoren in 50 ccm Benzol gab man zur Lösung von 30 mMol Natriumamid in 250 ccm flüssigem Ammoniak (hergestellt aus 690 mg Natrium mittels Eisen-III-nitrat-Katalyse). Luftsauerstoff konnte frei hinzutreten. Nach 14-stündigem Kochen unter Rückfluß liess man den Ammoniak verdunsten, zerstörte das überschüssige Amid durch Zugabe von 20 ccm Äthanol, verdünnte mit 200 ccm Wasser und säuerte mit verd. Schwefelsäure an. Danach wurde mit Methylenchlorid ausgeschüttelt, das Lösungsmittel vertrieben und der Rückstand in wenig heissem Cyclohexan aufgenommen, aus dem sich beim Abkühlen XVIII ausschied: nach dem Umlösen aus Cyclohexan-Methanol (1,90 g) fast farblose, grobe Kristalle vom Schmp. 101,5-102°. XVIII färbt sich in wenigen Stunden gelb und wird beim Versuch der Vakuum-Destillation unter Bildung von Fluorenon zersetzt. Das IR-Spektrum zeigt den aromatischen Charakter der Verbindung und die Anwesenheit einer OH-Gruppe. XVIII enthält Chlor. Die Struktur der Verbindung ist nicht bekannt.

(XVIII) 4.608 mg Subst., 12.790 mg CO_2, 1.960 mg H_2O.
Gef. C 75.74 H 4.76

Den Rückstand der Cyclohexanlösung digerierte man mit Methanol. Dabei wurden 310 mg Ausgangsmaterial zurückerhalten. Nach dem Abtreiben des Lösungsmittels konnte mit Methanol eine zweite Kristallfraktion erhalten werden: nach dreifachem Umlösen aus Benzol-Methanol 110 mg = 2% d.Th., farblose Blättchen vom Zersp. 190-191°, 2,3-Dioxa-1,1-spirobiphenylen-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin.

3.200 mg Subst., 12.790 mg CO_2, 1.960 mg H_2O.

$C_{20}H_{14}O_2$ (286.3)	Ber.	C 83.89	H 4.93	(276)
	Gef.	C 83.95	H 5.15	(Rast)

Aus den methanolischen Auszügen liessen sich durch Destillation i.HV. nochmals 245 mg Ausgangsmaterial und 210 mg Fluorenon gewinnen.

C. Zusammenfassung

1. Wir unterwarfen ganze Serien von Halogenphenolaten unter vergleichbaren Bedingungen der Behandlung mit geschmolzenen Alkalihydroxyden. In allen Fällen fanden wir scheinbare Umlagerungen, die als Indiz für den Eliminierungs-Additions-Mechanismus dienten. Das Verhältnis isomerer Produkte zeigte innerhalb der experimentellen Fehler keine Abhängigkeit von der Natur des Alkalis und einer Variation der Temperatur innerhalb eines Bereichs von 320° bis 388°. Halogenphenolate, die der gleichen Isomerenreihe angehören, lieferten identische Isomerengemische. Aus dieser Tatsache wurde ein einheitlicher Arin-Mechanismus der Alkalihydroxyd-Schmelze aller untersuchten Halogenphenolate erschlossen.
Die Halogenwasserstoff-Abspaltung aus den m-Halogenphenolaten ergibt bevorzugt das 2,3-Dehydrophenolat und nur untergeordnet das 3,4-Dehydro-Isomere; die anionische Sauerstoff-Funktion besitzt acidifizierende Wirksamkeit.
Die bei der Alkalihydroxyd-Schmelze von o- bzw. p-Halogenphenolaten beobachteten Verhältnisse isomerer Produkte dienten zur Bestimmung der Anlagerungsverhältnisse an die Dehydrophenolate. 2,3-Dehydrophenolat addiert Hydroxyl-ionen im Verhältnis 42 : 58 in den Positionen 2 und 3, 3,4-Dehydrophenolat im Verhältnis 74 : 26 in 3 bzw. 4.

2. Bifunktionelle Arylsulfonate zeigten in der Alkalihydroxyd-Schmelze eine grosse Neigung zum additiven Mechanismus. m-Phenolsulfonat und die drei isomeren Benzol-disulfonate wählen diesen Verlauf. Die o-Stellung der anionischen Sauerstoff-Funktion im o-Phenolsulfonat führt zur Verlangsamung des additiven Mechanismus; der Eliminierungs-Additions-Mechanismus wird sichtbar. Mit der Variation des Alkalihydroxyds in der Reihenfolge KOH, NaOH, LiOH steigt die Arinbeteiligung (13-49%). Ein Temperatureffekt wurde nicht beobachtet.

p-Phenolsulfonat lieferte Diphenole nur in Spuren. Hauptprodukt ist ein phenolischer Teer. Verantwortlich für dieses abweichende Verhalten sind wohl Redox-Reaktionen des Hydrochinon-dianions mit dem Arylsulfonat.
Bei den Chlor-benzolsulfonaten ist der primäre Halogenaustausch bevorzugt; Halogenphenolate treten als Zwischenprodukte allenfalls in untergeordnetem Maße auf.
Bei der Alkalischmelze des o-Chlorbenzolsulfonats konkurriert ein schneller, über m-Phenolsulfonat zum Resorcin führender Reaktionsweg mit einer langsameren Substitution über o-Phenolsulfonat. Wir konnten abschätzen, daß die Reaktion mindestens zu 32% den Verlauf über 2,3-Dehydro-benzolsulfonat wählt, welches seinerseits Hydroxyl-ionen zu mehr als 32% in 3-Stellung addiert.
Die Ergebnisse der Alkalihydroxyd-Schmelze des m- und p-Chlor-benzolsulfonats lassen sich nach beiden Mechanismen deuten. Eine Arinbeteiligung ist recht wahrscheinlich.

3. Im zweiten Teil dieser Arbeit befassten wir uns mit der Schliessung carbocyclischer Ringe über Arine. Ausgehend von 9-{ω-(m-Chlor-phenyl)-alkyl}-fluorenen konnten 1,1-spiro-Biphenylen-indan und 1,1-spiro-Biphenylen-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin dargestellt werden. Die Cyclisierung von 9-(m-Chlor-benzyl)-fluoren führt zum spiro-Biphenylen-benzo-cyclobuten, das jedoch spontan unter Öffnung des Vierrings in 1-Methyliden-2-fluorenyliden-cyclohexadien-(3,5) übergeht. Der o-Xylylen-Abkömmling fällt Polymerisationsreaktionen zum Opfer, sofern er nicht durch Sauerstoff zu 1,1-spiro-Biphenylen-2,3-dioxa-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin abgefangen wird.

D. Literaturverzeichnis

(1) J.Meisenheimer, Liebigs Ann.Chem. 323, 205 (1902)

(2) L.Barth und C.Senhofer, Ber.dtsch.chem.Ges. 8, 1477 (1875); E.Lincke, J.prakt.Chem. (2) 8, 43 (1874)

(3) J.F.Bunnett und R.E.Zahler, Chem.Reviews 49, 273 (1951)

(4) J.D.Roberts, H.E.Simmons, L.A.Carlsmith und C.W.Vaughan, J.Amer.chem.Soc. 75,3290 (1953); J.D.Roberts, D.A.Semenow, H.E.Simmons und L.A.Carlsmith, ebenda 78, 601 (1956)

(5) R.Huisgen und H.Rist, Naturwissenschaften 41, 358 (1954); Liebigs Ann.Chem. 594, 137 (1955)

(6) R.Huisgen und J.Sauer, Angew.Chem. 72, 91 (1960); E.F.Jenny, M.C.Caserio und J.D.Roberts, Experientia (Basel) 14, 349 (1958); J.F.Bunnett, Quart.Rev. 12, 1 (1958)

(7) A.T.Bottini und J.D.Roberts, J.Amer.chem.Soc. 79, 1458 (1957)

(8) G.Wittig und R.Ludwig, Angew.Chem. 68, 40 (1956); G.Wittig und E.Benz, ebenda 70, 166 (1958); G.Wittig und E.Knauss, Chem.Ber. 91, 895 (1958); G.Wittig und W.Behnisch, ebenda 91, 2358 (1958); G.Wittig, W.Stilz und E.Knauss, Angew. Chem. 70, 166 (1958); G.Wittig, ebenda 69, 245 (1957); H.E. Simmons, J.Amer.chem.Soc. 83, 1657 (1961)

(9) R.Huisgen, J.Sauer und A.Hauser, Angew.Chem. 69, 267 (1957); Chem.Ber. 91, 2366 (1958)

(10) W.Mack und R.Huisgen, ebenda 93, 608 (1960)

(11) R.Huisgen und J.Sauer, ebenda 92, 192 (1959)

(12) R.Huisgen, W.Mack und L.Möbius, Tetrahedron (London) 9, 29 (1960)

(13) H.Gilman und R.D.Gorsich, J.Amer.chem.Soc. 78, 2217 (1956); H.Gilman und T.S.Soddy, J.org.Chemistry 22, 1715 (1957)

(14) H.E.Simmons, J.Amer.chem.Soc. 83, 1657 (1961)

(15) E.Merck, Dtsch.Reichs-Pat. 84828; Friedländer 4, 114 (1899)

(16) S.Tijmstra, Chem.Weekblad 5, 96 (1908); C. (1908) I 1051

(17) E.Nölting, Ber.dtsch.chem.Ges. 9, 1794 (1876)

(18) T.Chandelon, ebenda 16, 1749 (1883)

(19) G.v.Hevesy, Z.physik.Chem. 73, 667 (1910)

(20) G.G.Diogenow, Ber.Akad.Wiss. USSR 69, 305 (1953); Landoldt-Börnstein II 3, 150,235

(21) H.E.Fierz-David und G.Stamm, Helv.chim.Acta 25, 364 (1942)
(22) T.Petersen und R.Baehr-Predari, Liebigs Ann.Chem. 157, 121 (1871)
(23) A.Faust, Ber.dtsch.chem.Ges. 6, 1022 (1873)
(24) R.Fittig und E.Mager, ebenda 7, 1175 (1874)
(25) E.Nölting und G.Wrzesinsky, ebenda 8, 830 (1875)
(26) W.Körner, Z.Chem. 322 (1868)
(27) G.S.Neumann, Liebigs Ann.Chem. 241, 33 (1887)
(28) J.Sauer und R.Huisgen, Angew.Chem. 72, 294 (1960)
(29) E.Nölting und Th.Stricker, Ber.dtsch.chem.Ges. 20, 3018 (1887)
(30) A.Faust und H.Müller, Liebigs Ann.Chem. 173, 303 (1874)
(31) R.Fittig und E.Mager, Ber.dtsch.chem.Ges. 8, 362 (1875)
(32) A.A.Morton und R.L.Letsinger, J.Amer.chem.Soc. 67, 1537 (1945)
(33) A.Lüttringhaus und D.Ambros, Chem.Ber. 89, 463 (1956)
(34) K.Herbig, Dissertation München (1960)
(35) L.Barth und C.Senhofer, Ber.dtsch.chem.Ges. 9, 969 (1876)
(36) F.Wilson und K.H.Meyer, ebenda 47, 3160 (1914)
(37) P.Degener, J.prakt.Chem. (2) 20, 300 (1879)
(38) A.Kekulé, Z.Chem. (1867) 641
(39) H.E.Fierz-David und L.Blangey, Operationen der Farbenchemie, Springer-Verlag 1943
(40) R.Garrick, Z.Chem. (1869) 551
(41) H.Limpricht, Ber.dtsch.chem.Ges. 7, 1349 (1874)
(42) R.L.Heppolette und J.Miller, J.chem.Soc. (London) (1956) 2329, J.Miller und V.A.Williams, ebenda (1953) 1475
(43) W.E.Truce und M.F.Amos, J.Amer.chem.Soc. 73, 3013 (1951)
(44) R.Huisgen und H.König, Angew.Chem. 69, 268 (1957)
(45) R.Huisgen und H.König, Chem.Ber. 92, 203 (1959)
(46) R.Huisgen, H.König und N.Bleeker, ebenda 92, 424 (1959)
(47) H.König und R.Huisgen, ebenda 92, 429 (1959)
(48) R.Huisgen, H.König und A.R.Lepley, ebenda 93, 1496 (1960)
(49) B.F.Hrutfiord und J.F.Bunnett, J.Amer.chem.Soc. 80, 2021 (1958)
(50) J.F.Bunnett und B.F.Hrutfiord, ebenda 83, 1691 (1961)
(51) M.P.Cava und M.J.Mitchell, ebenda 81, 5409 (1959)
(52) G.Wittig und M.Leo, Ber.dtsch.chem.Ges. 64, 2395 (1931)
(53) G.Schiemann, J.prakt.Chem. (2) 143, 18 (1935)

(54) R.Adams und C.S.Marvell, Org.Syntheses I 128
(55) F.C.Whitmore und E.R.Hanson, ebenda I 326
(56) F.B.Dains und F.Eberly, ebenda II 355
(57) C.F.Koelsch, J.Amer.chem.Soc. 61, 969 (1939)
(58) A.F.Holleman, Recueil Trav.chim.Pays-Bas 40, 446 (1921)
(59) H.Lux und T.Niedermayer, Z.anorg.allg.Chem. 282, 196 (1955)
(60) R.Zurmühl, Praktische Mathematik Berlin (1961) S. 283;
S.Valentiner, Vektoren und Matrizen, Berlin (1958) S.142
(61) H.Lux, Anorganische Experimentierkunst, Leipzig (1954) S.61
(62) H.König, Dissertation München (1958)
(63) R.G.Jones und H.Gilman, Org.Reactions VI 353 (1951)
(64) R.Huisgen und R.Lepley, unveröffentlicht

Lebenslauf

Am 5.September 1935 wurde ich als Sohn des Chemikers Dr. Gerhard Jung und seiner Ehefrau Irmgard geb. Rosenau in Waldenburg/Schlesien geboren.

In der Zeit von 1942 bis 1946 besuchte ich die Volksschule in Leverkusen. Meine weitere Ausbildung erhielt ich bis 1954 am naturwissenschaftlichen Gymnasium der Stadt Leverkusen und bis 1955 am naturwissenschaftlichen Gymnasium Opladen, wo ich am 4.März 1955 die Reifeprüfung ablegte.

Im Sommersemester 1955 begann ich mit dem Studium der Chemie an der Universität Bonn und legte dort am 6.Juni 1957 die Diplom-Chemiker-Vorprüfung ab. Zum Wintersemester 1957 verliess ich die Universität Bonn und setzte mein Studium an der Universität München fort. Dort unterzog ich mich am 5.Dezember 1958 dem mündlichen Teil der Diplom-Chemiker-Hauptprüfung. Seit dieser Zeit war ich unter Anleitung von Herrn Prof. R.Huisgen mit der Anfertigung meiner Diplom- und Doktorarbeit beschäftigt. Am 1.Oktober 1961 wurde ich mit der Verwaltung einer wissenschaftlichen Assistentenstelle betraut.